

Untersuchungen über die Eignung alkoholischer Zusätze für Betonarbeiten unter 0°C

Von der Fakultät für Bauwesen
der Technischen Universität Carolo Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines
Doktor - Ingenieurs (Dr. - Ing.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Dipl.-Ing. Gerhard Rustler
aus Stadtsteinach

Eingereicht am:	13. 6. 1979
Mündliche Prüfung am:	16.11. 1979
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. F.S. Rostásy Privatdozent Dr.-Ing. U. Schneider Prof. Dr.-Ing. N.V. Waubke

1980

Universitätsbibliothek
der
Technischen Universität
Braunschweig

UB Braunschweig 84

2562-268-3

Untersuchungen über die Eignung alkoholischer Zusätze für Betonarbeiten unter 0°C

Von der Fakultät für Bauwesen
der Technischen Universität Carolo Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde eines
Doktor - Ingenieurs (Dr. - Ing.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Dipl. - Ing. Gerhard Rustler
aus Stadtsteinach

Eingereicht am: 13. 6. 1979
Mündliche Prüfung am: 16.11. 1979
Berichterstatte: Prof. Dr. - Ing. F.S. Rostásy
Privatdozent Dr. - Ing. U. Schneider
Prof. Dr. - Ing. N.V. Waubke

1980
Bibliothek
der
Technischen Universität

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	5
3. Stand der Technik	6
4. Untersuchungen zur Erweiterung des Temperaturbereiches für Betonarbeiten bis -5°C	11
4.1 Auswahl geeigneter Frostschutzmittel	11
4.1.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften	11
4.1.2 Theoretische Gefrierpunktserniedrigung	14
4.1.3 Experimentelle Gefrierpunktserniedrigung	15
a) Versuchsdurchführung	16
b) Versuchsergebnisse	18
c) Vergleich mit den theoretischen Werten	19
4.2 Zementmörtelversuche	19
4.2.1 Versuchsdurchführung und -beschreibung	21
4.2.2 Zementanalyse	22
4.2.3 Festigkeitsuntersuchungen bei Raumtemperatur	23
a) Festigkeitsentwicklung und 28-Tage-Festigkeit	23
b) Abhängigkeit der 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration	24

	<u>Seite</u>
4.2.4 Einfluß von Frostschutzmittelart und -konzentration auf das Erstarrungsverhalten	28
a) Raumtemperatur ($t = +20^{\circ}\text{C}$)	30
b) $t = +5^{\circ}\text{C}$	30
4.2.5 Einfluß von Frostschutzmittelart und -konzentration auf das Zementmörtelausbreitmaß bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ und $t = +5^{\circ}\text{C}$	31
4.2.6 Temperaturverlauf, Abkühlungsgeschwindigkeit und Gefriervorgänge in den frisch betonierten Zementmörtelschalungen	40
4.2.7 Abhängigkeit der 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration bei einer Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$	45
a) Festigkeitssteigerung bei Frostschutzmittelanwendung	50
b) Die Zugfestigkeit des Zementsteins wird gegenüber der Druckfestigkeit begünstigt	50
c) Die optimalen Frostschutzmittelkonzentrationen sind niedriger als die für $t = -5^{\circ}\text{C}$ ermittelten experimentellen Frostschutzmittelkonzentrationen	52
d) Erhärtung auch ohne Frostschutzmittelzusatz möglich	55
e) Die Werte der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand liegen über denen der im "erwärmten" Zustand	55

	<u>Seite</u>
4.2.8 Festigkeitsentwicklung bei einer Lagerungs- temperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$	57
a) 28-Tage-Festigkeitsentwicklung	58
b) 90-Tage-Festigkeitsentwicklung	61
4.2.9 Einfluß einer "Warmlagerung ($t = +20^{\circ}\text{C}$)" auf Festigkeit und Nacherhärtung der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen	64
a) Festigkeitsabfall bei den "kalten" Zementmörtel- prismen infolge Warmlagerung	64
b) "Selbstheilung" von Frostschäden	68
c) Nacherhärtung	69
d) Gesamtbetrachtung	69
4.2.10 Mörtelstruktur	70
a) Schliffe (Mikroskopaufnahmen)	70
b) Schwindversuche	78
c) Karbonatisierung	81
4.2.11 Auswertung und Deutung	84
a) Zementmörtelversuche bei Raumtemperatur und $t = +5^{\circ}\text{C}$	85
b) Erhärtung der Zementmörtelprismen unter Frost- schutzmittelzugabe bei einer Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$	93
5. Versuche nach Lagerung bei $t = -15^{\circ}\text{C}$	104
5.1 Abhängigkeit der 28-Tage-Festigkeit von Frost- schutzmittelart und -konzentration bei Festig- keitsprüfung im "kalten" Zustand	105

5.2	130-Tage-Festigkeitsentwicklung bei Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand und 130-Tage-Festigkeit bei Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand	109
5.3	Auswertung und Deutung	114
6.	Technische und wirtschaftliche Gesichtspunkte .	116
6.1	Betonieren mit Frostschutzmitteln	116
6.2	Wirtschaftlichkeitsüberlegungen	117
6.3	Anwendungsmöglichkeiten	120
7.	Zusammenfassung und Ausblick	122
7.1	Eignung alkoholischer Frostschutzmittel für Betonarbeiten bei Temperaturen unter 0°C	122
7.2	Ausblick	128
	Literaturverzeichnis	130

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

A	Erstarrungsanfang von Zementleim	h, min
c_K	spezifische Wärmekapazität der Zuschlagstoffe (Quarz)	$\frac{\text{Joule}}{\text{g} \cdot \text{grd}}$
c_W	spezifische Wärmekapazität von Wasser	$\frac{\text{Joule}}{\text{g} \cdot \text{grd}}$
c_Z	spezifische Wärmekapazität von Zement	$\frac{\text{Joule}}{\text{g} \cdot \text{grd}}$
d	Tag	_____
E	Erstarrungsende von Zementleim	h, min
E_K	Kryoskopische Konstante	grd
h	Stunde	_____
M_S	Molekulargewicht der gelösten Substanz	_____
m_K	Zuschlagmenge	g
m_L	Menge des Lösungsmittels	g
m_S	Menge der gelösten Substanz	g
m_W	Anmachwassermenge	g
m_Z	Zementmenge	g
min	Minute	_____

O_{Sp}	spezifische Oberfläche von Zement	$cm^2 \cdot g^{-1}$
R	Reifegrad der Zementmörtelprismen	$^{\circ}C \cdot d$
t	Temperatur	$^{\circ}C$
ΔT	Gefrierpunktserniedrigung	grad
t_K	Zuschlagtemperatur	$^{\circ}C$
t_M	Temperatur der Zementmörtelmischung	$^{\circ}C$
t_W	Anmachwassertemperatur	$^{\circ}C$
t_Z	Zementtemperatur	$^{\circ}C$
z	Anzahl der Teilchen, in die ein Molekül der gelösten Substanz dissoziiert	_____
α	Dissoziationsgrad	_____
β_{Dr}	Druckfestigkeit	$N \cdot mm^{-2}$
β_{Bz}	Biegezugfestigkeit	$N \cdot mm^{-2}$
β_{Dr}^{28}	28-Tage-Druckfestigkeit bei Raumtemperatur	$N \cdot mm^{-2}$
β_{Bz}^{28}	28-Tage-Biegezugfestigkeit bei Raumtemperatur	$N \cdot mm^{-2}$

1. Einleitung

Während das Betonbaugewerbe früher in der kalten Winterzeit nahezu vollständig ruhte, geht man in neuerer Zeit dazu über, die Einrichtung von sogenannten Winterortbetonbaustellen zur besseren und gleichmäßigeren Auslastung der vorhandenen Kapazität im Baugewerbe immermehr als wirtschaftliche Alternative anzusehen [1] bis [3]. Für die Planung und Einrichtung von Ortbetonbaustellen in den kalten Jahreszeiten war zunächst ein Studium der Witterungseinflüsse auf den erhärtenden Frischbeton und auf den erhärteten Beton notwendig [4] bis [27].

Bei der Einwirkung von Frost auf den Frischbeton kommt es je nach Abkühlungsgeschwindigkeit zur Ausbildung von großen Eislin sen oder fein verteilten Eisnadeln. Beim langsamen Durchfrieren des Frischbetons treten große Eislin sen und beim raschen Abkühlen fein verteilte Eiskristalle bzw. Eisnadeln auf. Bei der Eislin senbildung gefriert das Wasser in den großen Kapillaren bzw. Poren, was eine 9-prozentige Volumenvergrößerung zur Folge hat. Aufgrund der Tatsache, daß jede Eisbildung als unbegrenzte Senke im Hinblick auf die Verteilung des Wassers wirkt, fließt ständig neues Wasser zu den bereits vorhandenen Eislin sen und friert dort an: Dieses Anwachsen der Eislin sen, verbunden mit dem Eisdruck infolge der Volumenvergrößerung um 9 %, bringt eine beträchtliche Gefügestörung im Frischbeton mit sich, was sich festigkeitsmindernd auf den später erhärteten Beton auswirkt.

Beim raschen Durchfrieren des Frischbetons kommt es, wie schon erwähnt, zur Ausbildung von fein verteilten Eisnadeln im Frischbeton, welche bevorzugt an der Oberfläche der Zuschlagstoffe entstehen. Dieses Auftreten von Eisnadeln hat eine Schädigung des Verbundes zwischen dem erhärtenden Zementleim

und den Zuschlagkörnern zur Folge, was ebenfalls eine Festigkeitsminderung für den später erhärteten Beton mit sich bringt.

Bei einem genügend erhärteten Beton besitzt der Zementstein eine ausreichende Festigkeit, um dem Druck bei der Eislinsensbildung zu widerstehen, was zur Folge hat, daß sich nur mikroskopisch kleine Eislinsen im Zementstein ausbilden können. Gefährlich ist beim erhärteten Beton jedoch die mögliche Entstehung von kleinen Eisnadeln zwischen Zuschlagkörnern und Zementsteinmatrix, was zu einer Schädigung des Verbundes zwischen Zuschlagstoff und Zementstein führen würde. Diese Entstehung von Eisnadeln ist jedoch von so vielen Faktoren, wie z.B. w/z-Faktor, Verdichtung, Eigenfeuchte der Zuschlagstoffe usw., abhängig, daß ihre Gefahr nicht allgemeingültig beurteilt werden kann.

Ganz allgemein muß im Beton zwischen gefrierbarem und nicht gefrierbarem Wasser unterschieden werden. Zu dem nicht gefrierbaren Wasser zählt das bei der Hydratation des Zementes chemisch gebundene Wasser und das sogenannte Gelwasser, welches erst bei Temperaturen unterhalb -78°C gefriert [4][5][12][28]. Zu dem gefrierbaren Wasser zählt nur das freie Kapillärwasser, wobei jedoch beachtet werden muß, daß zunächst das Wasser in den großen Kapillaren bzw. Poren und erst mit sinkender Temperatur auch das Wasser in den kleinen Kapillaren und Poren gefriert.

Die Hydratation des Zementes wird wie alle chemischen Reaktionen von der herrschenden Temperatur beeinflusst, und zwar wird sie durch einen Temperaturanstieg beschleunigt und durch ein Absinken der Temperatur verzögert. Nach der gängigen Meinung kommt im Frischbeton die Zementhydratation bei Temperaturen unter 0°C praktisch zum Stillstand, da nach dem Absinken der Temperatur unter diesen "Grenzwert" das Anmachwasser im

Frischbeton gefriert. Eine nennenswerte Reaktion des Zementes mit dem Wasser ist jedoch nur möglich, wenn dieses in flüssiger Form vorliegt.

Niedrige Temperaturen haben jedoch auch thermodynamische Vorteile für die Zementhydratation, worauf [13] besonders hinweist. Nach dem Gesetz von Le Chatelier, welches im Prinzip nur für reversible Prozesse gilt, hat eine Abkühlung bei der Zementhydratation eine Zunahme der Masse der exothermen Produkte zur Folge, d.h., sie erhöht die Vollständigkeit des Hydrationsprozesses. Diese "vollständigere Hydratation" hat eine Bildung von längeren und stabileren C-S-H-Fasern als bei normaler Erhärtung zur Folge, was sich besonders auf die Zugfestigkeit des Zementsteins auswirken dürfte.

Die DIN 1045 (Abschnitt 11) und die RILEM-Richtlinien [29] für das Betonieren im Winter beinhalten Hinweise und Forderungen, welche bei der Planung und Einrichtung von Winterortbetonbaustellen zu berücksichtigen sind. Der Abschnitt 11.1 der DIN 1045 schreibt zwingend vor, daß bei Lufttemperaturen zwischen $+5^{\circ}\text{C}$ und -3°C die Temperatur des Betons $+5^{\circ}\text{C}$ nicht unterschreiten darf. Bei Lufttemperaturen unter -3°C muß die Frischbetontemperatur beim Einbringen mindestens $+10^{\circ}\text{C}$ betragen und mindestens 3 Tage lang auf diesem Wert gehalten werden. Auf der anderen Seite wird jedoch auch gefordert, daß die Frischbetontemperatur $+30^{\circ}\text{C}$ nicht überschreitet.

Der Abschnitt 11.2 der DIN 1045 beinhaltet Schutz- und Vorichtsmaßnahmen, welche bei Winterbaustellen beachtet und rechtzeitig eingeplant werden müssen. Diese Maßnahmen beruhen ausnahmslos entweder auf dem Vorerwärmen der Betonbestandteile, auf dem Warmhalten und der Isolierung des eingebrachten Frischbetons oder auf der Verwendung von schnellerhärtenden Zementen

mit hoher Hydratationswärme. Dieser zusätzliche Schutz ist solange aufrechtzuerhalten, bis der Beton eine ausreichende Festigkeit besitzt.

Bei den thermischen Schutzmaßnahmen besteht beim Ausschalen des Betons infolge des hohen Temperaturgefälles zwischen dem "warmen" Beton und der kalten Luft die Gefahr, daß sich an der Betonoberfläche Risse einstellen. Diese Rissgefahr ist nur durch vorsichtiges Ausschalen zur möglichst langsamen Temperaturangleichung zu verhindern.

Eine völlig andere, in der DIN 1045 nicht aufgeführte Frostschutzmaßnahme, stellt die Zugabe von Chemikalien zur Gefrierpunktserniedrigung des Frischbetonanmachwassers dar. Bei dieser Maßnahme sind im Prinzip keine Wärmebehandlung und kein Wärmeschutz erforderlich, und es besteht somit beim Ausschalen auch keine Gefahr der Rissebildung, da der eingebrachte und erhärtende Frischbeton unbehindert die Temperatur der ihn umgebenden Luft annehmen kann. Bislang wurden bei dieser Art des Frostschutzes als chemische Zusätze durchwegs nur Alkali- und Erdalkalichloride verwendet [2] [3] [10] [28] [30] [31], die gleichzeitig auch als Reaktionsbeschleuniger wirken können. Bei diesen Frostschutzmitteln besteht jedoch eine ausgeprägte Korrosionsgefahr für im Beton befindliche Stahlbewehrungen. Vor allem im osteuropäischen Raum wurden auch andere Chemikalien, wie z.B. Harnstoff, NaNO_3 , NaNO_2 , Na_2CO_3 , NaOH , NaF , K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, NH_3 , NH_4Cl und NH_4OH , hinsichtlich ihrer Eignung als Frostschutzmittel untersucht [25] und [32] bis [41], die jedoch entweder ebenfalls eine Korrosionsgefahr in sich bergen oder den gewünschten Erfolg nicht erbrachten.

Aus den genannten Gründen erschien es lohnenswert, diesen Gedanken der chemisch-physikalischen Frostschutzmaßnahme aufzu-

greifen und nach solchen chemischen Zusatzmitteln zu suchen, welche weder betonschädigend noch korrosionsfördernd noch umweltbelastend sind, und deren Eignung mit Zementmörtelversuchen im Labor zu untersuchen und zu studieren. Dabei sollte gleichzeitig versucht werden, den Bereich der von den Untersuchungen erfaßten Temperaturen wenigstens so weit nach unten zu verbreitern, daß die in der Bundesrepublik Deutschland üblicherweise im Winter zu registrierenden Tiefst-Lufttemperaturen (ca. -20°C) etwa durch Lagerungstemperaturen von -10°C bis -15°C abgedeckt werden.

Eine Kosten-Nutzen-Gegenüberstellung unter Berücksichtigung der besonderen betrieblichen Vorhaltungen auf Winterbaustellen sollte schließlich Hinweise dafür geben, wo die untersuchten Frostschutzmittel für die Baupraxis empfehlbar scheinen.

2. Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist ein Studium der Zement erhärtung bei Temperaturen unter 0°C nach Zugabe von sogenannten Frostschutzmitteln zum Anmachwasser. Die Aufgabe dieser Frostschutzmittel liegt in der Gefrierpunktserniedrigung des Anmachwassers, um zu gewährleisten, daß das zur Hydratation des Zementes notwendige Wasser stets in flüssiger Form vorliegt. Zu diesem Zweck müssen Stoffe ausgewählt werden, die bei guter Betonverträglichkeit eine relativ hohe Gefrierpunktserniedrigung von Wasser erbringen.

Mittels Zementmörtelprismen $4 \times 4 \times 16$ cm soll die Abhängigkeit der erreichbaren Zementmörtelfestigkeit von der Lagerungstemperatur und von Art und Gehalt an Frostschutzmittel untersucht werden. Einer genauen Betrachtung bedürfen die sich bei diesen Lagerungstemperaturen unterhalb des Gefrierpunktes

eventuell verändernden Zementmörteleigenschaften und -strukturen. Der Einfluß des Auftauens auf die Zementmörtelfestigkeit und die erreichbare Endfestigkeit infolge Nacherhärtung bei Raumtemperatur müssen ebenfalls untersucht werden.

Einen weiteren Gesichtspunkt bei dieser Arbeit stellen die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes von Frostschutzmitteln und die Grenztemperatur dar, unterhalb der die Zementerhärtung trotz Verwendung von Frostschutzmitteln zum Stillstand kommt.

3. Stand der Technik

Die Zementerhärtung bei Temperaturen zwischen $+1^{\circ}\text{C}$ und ca. $+10^{\circ}\text{C}$ mit ihren Vor- und Nachteilen wurde schon von mehreren Wissenschaftlern eingehend studiert [6] und [42] bis [46]. Bei einer Sichtung der Fachliteratur zeigte es sich jedoch, daß die Zementerhärtung bei niedrigen Temperaturen unter 0°C verbunden mit einem Einsatz alkoholischer Frostschutzmittel noch nicht eingehend untersucht wurde. Es wird lediglich von dem möglichen Einsatz von Alkoholen als Frostschutzmittel gesprochen [47] bis [50], aber umfassende Untersuchungen über diese mögliche Erweiterung des Temperaturbereiches für Betonarbeiten wurden, soweit dem Autor bekannt, noch nicht durchgeführt.

Auf dem RILEM-Symposium "Winter Concreting", Kopenhagen 1956, berichtete Meyer [47] von seinen Versuchen mit Alkohol als Frostschutzmittel. Der Begriff "Alkohol" ist in seinen Ausführungen nicht näher erläutert, so daß angenommen werden muß, daß es sich um Äthylalkohol handelt. Die Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse von [47], welche zeigen, daß trotz Zugabe von 2 % Alkohol zum Anmachwasser keine Erhöhung der Frostwi-

Tabelle 1

	01.-03. Tag	04.-28. Tag	29.-56. Tag	Rapid-Cement (Schnellzement)			
				Mörtel 1:2		Mörtel 1:4	
				Biegezugf. in %	Druckf. in %	Biegezugf. in %	Druckf. in %
A mit	feuchten Tüchern be- deckt 18°C	in Wasser bei 18 °C gelagert	bei 18°C an Luft mit	100	100	100	100
B				84	100	85	102
C				113	107	105	97
A nach	1 Stunde bei	Frost- Tau-Wech- sel in Was- ser/7 Zyklen	60 - 70 % rel. Luftfeuch- tigkeit gelagert	70	88	78	81
B				58	81	70	83
C				86	83	77	75
A -20°C 16 h	lang gefroren, C	-ebenso- 14 Zyklen		88	89	81	80
B				72	77	69	73
C				76	80	68	57
A dann an	Luft bei 18°C auf- getaut			73	75	79	71
B				81	79	72	65
C				88	78	75	58

A: reines Wasser

B: Wasser + 2 % Alkohol

C: Wasser + 0,05 % Luftporenbildner

1:2

w/z = 0,40

w/z = 0,40

w/z = 0,36

1:4

0,60

0,66

0,58

derstandsfähigkeit bei den Frost-Tau-Wechsel-Versuchen erreicht wurde. Hierzu muß jedoch kritisch angemerkt werden, daß die Zementmörtelproben unter Verwendung von Rapid-Cement (Schnellzement) bei $+18^{\circ}\text{C}$ hergestellt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gelagert, bevor sie bei -20°C gefroren wurden. Die Proben ohne Alkoholzusatz erreichen in dieser für Schnellzement nicht unbeträchtlichen Zeit eine größere Anfangserhärtung, da angenommen werden kann, daß ein Äthylalkoholzusatz ähnlich wie ein Methanolzusatz erstarrungsverzögernd wirkt (siehe Kapitel 4.2.4).

Die Zementmörtelproben mit 2 % Alkoholzusatz erleiden somit aufgrund ihrer geringeren Anfangserhärtung vermehrt bleibende Frost- und Gefügeschäden, was sich in ihrer überwiegend geringeren Festigkeit dokumentiert. Weiterhin muß angemerkt werden, daß für eine Einfriertemperatur von -20°C die Wirkung von 2 % Alkohol, die einer theoretischen Gefrierpunktserniedrigung des Anmachwassers von $\Delta T = 0,80\text{ K}$ entspricht, vernachlässigbar ist.

Meyer [47] untersuchte auch den Einfluß eines Zusatzes von 2 % Alkohol auf die Festigkeitsentwicklung von 3 verschiedenen Zementsorten bei Temperaturen unter 0°C . Die Probekörper wurden bei $+5^{\circ}\text{C}$ gemischt und dann pro Tag einem Temperaturzyklus zwischen $+5^{\circ}\text{C}$ und -10°C bis zum 7. Tag ausgesetzt, was in Wirklichkeit Frost-Tau-Wechsel-Versuchen entspricht (siehe Tabelle 2). Die so gelagerten Proben wurden dann im Alter von 7, 28 und 91 Tagen auf ihre Druckfestigkeit geprüft, wobei sich für den Zusatz von 2 % Alkohol insgesamt günstigere Ergebnisse als in Tabelle 1 ergaben. Bei Rapid-Cement wurde für jedes Prüfalalter bei 2 % Alkoholzusatz eine Verbesserung der Druckfestigkeit festgestellt, bei den anderen Zementsorten nur im Prüfalalter von 7 Tagen. Auch für die in Tabelle 2 aufgezeigten Versuchs-

Tabelle 2

Prüfalter	Lagerung 1.-7. Tag	Druckfestigkeit in N/mm^2					
		Standard Portland-Cement		Rapid-Cement		Super-Rapid Cement	
		Wasser w/z 0,83	2 % Alkohol w/z 0,83	Wasser w/z 0,88	2 % Alkohol w/z 0,88	Wasser w/z 0,94	2 % Alkohol w/z 0,94
7 Tage	18°C	10,3	8,5	13,2	12,0	17,3	13,9
	5°/-10°C	0,7	1,2	0,8	1,4	1,5	1,9
28 Tage	18°C	17,8	15,5	19,4	21,1	22,9	19,4
	5°/-10°C	5,3	5,0	4,3	8,6	9,5	9,2
91 Tage	18°C	19,3	18,3	21,8	22,6	21,3	19,5
	5°/-10°C	5,0	4,5	4,9	8,8	9,9	8,5

Anmerkung: 5°/-10°C bedeutet: Von 15 - 16 Uhr bei 5°C mit Materialien von 5°C gemischt. Der Lagerraum wurde von 10 - 16 Uhr auf 5°C gehalten, dann auf -10°C abgekühlt und bis 9 Uhr auf dieser Temperatur gehalten. Die Temperatur des Lagerraums stieg dann wieder auf 5°C usw.

reihen muß angemerkt werden, daß selbst für eine Einfriertemperatur von -10°C ein Zusatz von 2 % Alkohol als zu niedrig anzusehen ist.

Bouvy [48] berichtete auf dem gleichen RILEM-Symposium von seinen Erfahrungen mit dem Einsatz von Alkohol als Frostschutzmittel im Winterbau. Im Verlauf einer starken Frostperiode setzte er dem Anmachwasser eines Vergußmörtels von Fertigteilfugen 20 % Alkohol zu und machte hierbei die Erfahrung, daß dieser Frostschutzmittelzusatz für eine Temperatur von -15°C eine ausreichende Frostwiderstandsfähigkeit bietet. Die Erhärtung des Vergußmörtels wurde zunächst wie erwartet verzögert, aber nach anschließender zweimonatiger Erhärtung bei normalen Bedingungen war keine Beeinträchtigung der Druckfestigkeit festzustellen.

Bruthans [49] und [50] untersuchte die Eignung von Harnstoff und Glycol als Zusatzmittel für das Betonieren bei tiefen Temperaturen, wobei er folgendes feststellte:
Ein Zusatz von mehr als 2 % Harnstoff [49] erlaubt eine Erniedrigung der Anmachwassermenge und vermindert auf diese Weise den schädigenden Einfluß von Frost auf die physikalisch-mechanischen Betoneigenschaften. Aus diesem Grunde wurde eine Mischung von 100 kg Zement, 250 kg Sand und 42 kg Wasser mit 5 kg Harnstoff (A) und 10 kg Harnstoff (B) hergestellt und der Mörtel 2 Stunden -10°C ausgesetzt. Mörtel A wurde im Verlauf der zweiten Stunde fest, wohingegen Mörtel B nach 2 Stunden noch verarbeitbar war. Die erhärteten Betone hatten Bruchfestigkeiten von 26,9 (A) und 34,7 N \cdot mm $^{-2}$ (B) im Vergleich zu 25,0 N \cdot mm $^{-2}$ des harnstofffreien Betons.
Versuche mit Glycol [50] ergaben, daß ein Mörtel bestehend aus 100 kg Zement, 250 kg Sand, 40 kg Wasser und 10 kg Glycol bis zu Temperaturen von -12°C gepumpt und verarbeitet werden kann-



te. Die Einwirkung einer Temperatur von -15°C auf eine frische Mischung hatte keinen schädlichen Einfluß, da der später erhärtete Beton eine Bruchfestigkeit von 35,0 und eine Biegezugfestigkeit von $7,5 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ besaß.

4. Untersuchungen zur Erweiterung des Temperaturbereiches für Betonarbeiten bis -5°C

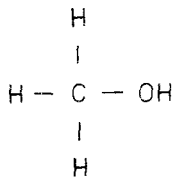
4.1 Auswahl geeigneter Frostschutzmittel

Bei der Vorauswahl der später mit Zementmörtelversuchen zu untersuchenden Frostschutzmittel wurde besonders darauf geachtet, daß sie gut wasserlöslich und weder umweltbelastend noch korrosionsfördernd sind. Außerdem erschien es sinnvoll und wirtschaftlich notwendig, schon bei der Vorauswahl der Frostschutzmittel deren Preis und zu erwartende gefrierpunktserniedrigende Wirkung zu berücksichtigen. Als letztes Auswahlkriterium darf selbstverständlich nicht vergessen werden, daß für die späteren Erhärtungsversuche mit Zementmörtelprismen bei niedrigen Temperaturen gute Erfolgsaussichten bestehen sollten. Aus den genannten Gründen wurden die organischen Flüssigkeiten Methanol, Äthanol, Glycol und Glyzerin in die engere Wahl gezogen. Von diesen organischen Flüssigkeiten wird z.B. Glycol in der Größenordnung von ca. 0,1 % als Mahlhilfe beim Zerkleinern von Zementklinker verwendet, ohne daß die Eigenschaften des Zements beeinflußt werden [51] .

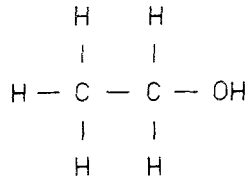
4.1.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften

Bei den organischen Flüssigkeiten Methanol und Äthanol handelt es sich um "einwertige Alkohole", bei denen eine OH-Gruppe direkt mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist.

Methanol



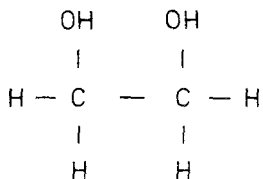
Äthanol



Methanol wirkt schon in kleinen Mengen auf den menschlichen Organismus giftig und führt zu schweren Dauerschäden (Erblindung). Bei einer Dosis von etwa 25 g wirkt Methanol tödlich. Äthanol wirkt in kleinen Mengen anregend, dann narkotisch und in größeren Quantitäten giftig. Für gewerbliche Zwecke wird Äthanol mittels Zugabe von Pyridin, Xylol o.ä. ungenießbar gemacht (vergällt).

Die organischen Flüssigkeiten Glycol und Glyzerin sind "mehrwertige" Alkohole, bei denen an mehreren Kohlenstoffatomen je ein H-Atom durch eine OH-Gruppe ersetzt ist.

Glycol



Glyzerin

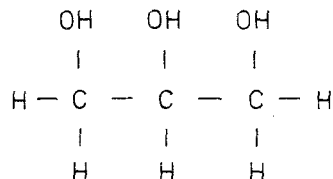


Tabelle 3

	Methanol	Äthanol	Glycol	Glyzerin
Molekularmasse ($\text{g} \cdot \text{Mol}^{-1}$)	32,04	46,07	62,07	91,11
Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)	-93,9	-117,3	-11,5	+20
Siedepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	+65,0	+78,5	+198	+290
Dichte ¹⁾ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0,7914	0,7893	1,1088	1,2613
Löslichkeit in Wasser ²⁾	u	u	m	u
Dampfdruck ¹⁾ (Torr)	89	41	0.09	0,0003
Viskosität (cp)	0,597	1,200	19,9	1,490
Oberflächenspannung ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)	22,61	22,75	47,7	63,4

1) bei 20°C

2) u = unbegrenzt mischbar
m = mischbar

Methanol und Äthanol sind farblose Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch und brennendem Geschmack. Sie sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und brennen mit blaßblauer Flamme. Bei den "mehrwertigen" Alkoholen steigt mit der Zahl der OH-Gruppen die Wasserlöslichkeit. Glycol ist ein farbloses und viskoses Öl, hat einen süßlichen Geschmack und ist mit Wasser mischbar. Glyzerin ist eine farblose, sirupähnliche, süßschmeckende Flüssigkeit, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist.

4.1.2 Theoretische Gefrierpunktserniedrigung

Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung beruht auf der Tatsache, daß der Dampfdruck über der Lösung niedriger ist als über dem reinen Lösungsmittel selbst (Raoult'sches Gesetz). Der Betrag der Gefrierpunktserniedrigung ist hierbei proportional der Anzahl der in dem Lösungsmittel gelösten Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen).

Für eine ideale Lösung (niedrige Konzentration) gilt unter Vernachlässigung des Dampfdruckes der gelösten Substanz thermodynamisch folgende Beziehung für den Absolutbetrag der Gefrierpunktserniedrigung:

$$\Delta T = 1000 \cdot E_K \cdot \frac{m_s}{M_s \cdot m_L} \cdot z \cdot \alpha \quad (1)$$

Für das Lösungsmittel Wasser beträgt die Kryoskopische Konstante 1,86 K. Für die zur Auswahl gestellten Frostschutzmittel ist $z = 1$ zu setzen.

Mit Hilfe von Gl. (1) kann für die organischen Flüssigkeiten Methanol, Äthanol, Glycol und Glyzerin die Gefrierpunktserniedrigung für Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration des Frostschutzmittels berechnet werden.

Tabelle 4: Theoretischer Gefrierpunkt von Wasser-Frostschutzmittel-Gemischen

Frostschutzmittelkonzentration in Gew.-%	Methanol	Äthanol	Glycol	Glyzerin
5	- 2,9°C	- 2,0°C	-1,5°C	-1,0°C
10	- 5,8°C	- 4,0°C	-3,0°C	-2,0°C
15	- 8,7°C	- 6,1°C	-4,5°C	-3,0°C
20	-11,7°C	- 8,1°C	-6,0°C	-4,0°C
25	-14,5°C	-10,1°C	-7,5°C	-5,1°C
30	-17,4°C	-12,1°C	-9,0°C	-6,1°C

4.1.3 Experimentelle Gefrierpunktserniedrigung

Bei der Berechnung der theoretischen Gefrierpunktserniedrigung mittels Gl. (1) geht die chemisch reine Substanz des Frostschutzmittels in die Rechnung ein. Aus Wirtschaftlichkeitsgründen sollten jedoch bei den Zementmörtelversuchen die im Fachhandel erhältlichen technisch reinen Substanzen hinsichtlich ihres möglichen Einsatzes als Frostschutzmittel untersucht werden. Als weiterer Grund für die Ermittlung der experimentellen Gefrierpunktserniedrigung ist hier zu nennen, daß bei der Ableitung von Gl. (1) vereinfachende Annahmen getroffen wurden, deren quantitative Auswirkungen nicht ohne weiteres abzuschätzen sind.

Für die Versuchsreihe zur experimentellen Ermittlung des Gefrierpunktes von Wasser-Frostschutzmittel-Gemischen wurden Me-

thanol und Glycol ausgewählt. Der Grund für diese Beschränkung liegt darin, daß beim Vergleich Methanol-Äthanol und Glycol-Glyzerin die jeweils beiden verglichenen chemischen Verbindungen nahezu gleiche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, was dann auch für ihre Betonverträglichkeit zu erwarten ist, die jeweils zuerst genannte Substanz jedoch aufgrund ihres kleineren Molekulargewichtes eine höhere Gefrierpunkts erniedrigende Wirkung je Gramm zugesetzte Substanz aufweist.

a) Versuchsdurchführung

Als Versuchseinrichtung für die experimentelle Gefrierpunktbestimmung wurde eine Beckmann-Apparatur gewählt (siehe Abb. 1), die auch zur Molekulargewichtsbestimmung benützt wird. Bei allen Einzelversuchen wurde stets die gleiche Lösungsmenge (gleicher Flüssigkeitspegel) verwendet und die Thermometerspitze immer an die gleiche Stelle plaziert. In der Abkühlungsphase des Wasser-Frostschutzmittel-Gemisches konnte immer eine Unterkühlung der Lösung beobachtet werden, d.h., die Temperatur der Lösung sank zuerst 3 bis 4 K unter den zu erwartenden Gefrierpunkt, ohne daß sich Eiskristalle einstellten, und stieg dann schlagartig unter Bildung der ersten Eiskristalle bis zur Temperatur des jeweiligen Gefrierpunktes an. Diese Gefrierpunktstemperatur blieb dann für mehrere Minuten konstant, weswegen diese Temperatur exakt abgelesen werden konnte. Während dieses Ablesevorgangs der Gefrierpunktstemperatur war das Wasser-Frostschutzmittel-Gemisch noch plastisch, d.h., in dem Gemisch lag neben den sich bildenden Eiskristallen (=Feststoff) auch noch Flüssigkeit vor, weswegen die exakte Gefrierpunktstemperatur und nicht eine infolge Unterkühlung zu tiefe Gefrierpunktstemperatur gemessen wurde.

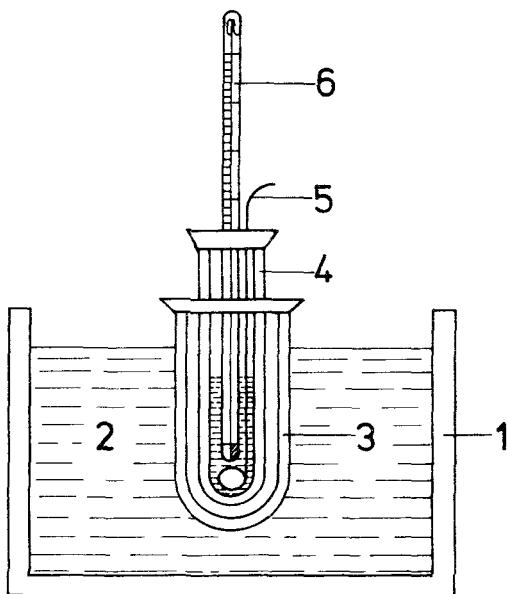


Abb. 1: Beckmann-Apparatur

- (1) Kryostat (2) Kühlflüssigkeit (3) Glaskolben
(4) Glaskolben für das Wasser-Frostschutzmittel-Gemisch
(5) Rührer (6) Thermometer

b) Versuchsergebnisse

Die beiden organischen Flüssigkeiten Methanol und Glycol wurden im Labor hinsichtlich ihrer experimentellen Gefrierpunkts-erniedrigung für Wasser untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Experimentell ermittelte Gefrierpunktstemperaturen von Wasser-Frostschutzmittel-Gemischen

Frostschutzmittel- konzentration in Gew.-%	Methanol	Glycol
1	—	- 0,30°C
2	- 1,25°C	- 0,65°C
3	—	- 0,90°C
4	- 2,35°C	- 1,30°C
6	- 3,55°C	- 2,00°C
8	- 4,65°C	- 2,60°C
10,0	- 6,00°C	- 3,20°C
12,5	- 7,55°C	—
15,0	- 9,20°C	- 5,00°C
17,5	-10,65°C	—
20,0	-12,45°C	- 6,70°C
25,0	-15,55°C	- 8,40°C
30,0	—	-10,40°C
35,0	—	-12,20°C

c) Vergleich mit den theoretischen Werten

Nach dieser Versuchsreihe wurde ein Vergleich zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten für Methanol und Glycol durchgeführt. Der Vergleich in Abb. 2 zeigt, daß bis zu einer Frostschutzmittelkonzentration von ca. 10 Gew.-% die theoretischen und experimentellen Werte sehr gut übereinstimmen. Von dieser Konzentration an liegen die experimentellen Ergebnisse sowohl bei Methanol als auch bei Glycol über den theoretischen Werten. Dies könnte u.a. auf die vereinfachenden Annahmen bei der Ableitung von Gl. (1) und auf niedrigermolekulare Verunreinigungen der technisch reinen Substanzen zurückzuführen sein.

Von den zur Auswahl gestellten 4 organischen Flüssigkeiten (Methanol, Äthanol, Glycol und Glyzerin) wurden nach Betrachtung ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften und nach Untersuchung ihrer gefrierpunktserniedrigenden Wirkung Methanol und Glycol als Frostschutzmittel für die Zementmörtelversuche ausgewählt.

Im November 1979 lag der Durchschnittsnettopreis für technisch reines Methanol bei ca. 16,-- DM/10 Liter und für technisch reines Glycol bei ca. 51,-- DM/10 Liter, während er im Sommer 1977 für beide Substanzen noch ca. 28,--DM/10 Liter betragen hatte.

4.2 Zementmörtelversuche

Für die Festigkeitsuntersuchungen bei niedrigen Lagerungstemperaturen wurden Zementmörtelprismen 4 x 4 x 16 cm nach DIN 1164 ausgewählt, da bei ihnen nicht nur wie bei Betonwürfeln die Entwicklung der Druckfestigkeit, sondern auch die der Biegezugfestigkeit studiert werden kann. Im Gegensatz zu Betonwürfeln ist

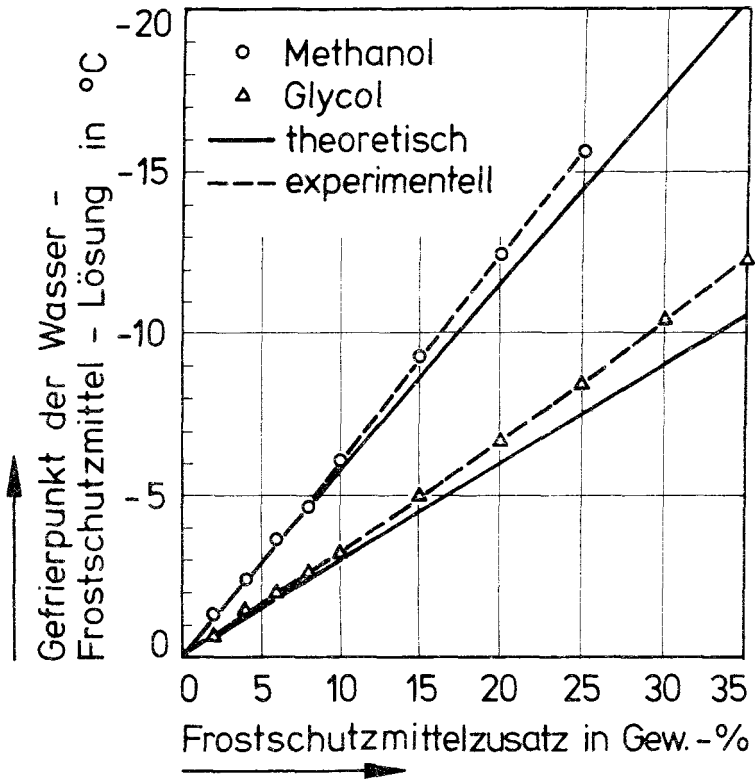


Abb. 2: Vergleich zwischen der theoretischen und der experimentellen Abhängigkeit des Gefrierpunktes von Wasser-Frostschutzmittel-Gemischen von der Frostschutzmittelkonzentration

bei Zementmörtelprismen auch eine schnellere und gleichmäßigere Abkühlung gewährleistet. So sind gute Voraussetzungen geschaffen, um die Zement erhärtung bei effektiv niedrigen Temperaturen zu studieren.

4.2.1 Versuchsdurchführung und -beschreibung

Die Zementmörtelprismen wurden nach DIN 1164 hergestellt und geprüft. Die nach dieser Norm vorgeschriebene Mischung von

$$\left. \begin{array}{l} 450 \text{ g Zement} \\ 225 \text{ g Wasser} \end{array} \right\} w/z = 0,50$$

1350 g Normensand I + II (Normensandbeutel)

wurde bei allen Versuchsreihen mit Zementmörtelprismen und bei allen Ausbreitversuchen, wenn nichts anderes angemerkt, konstant beibehalten und das jeweilige Frostschutzmittel, stets in Gew.-% bezogen auf die 225 g Anmachwasser (sofern nicht ausdrücklich anderes angemerkt), dem Wasser vor dem Mischen des Zementmörtels hinzugegeben.

Die Zementmörtelprismen für "eine Lagerung bei Raumtemperatur" wurden entsprechend DIN 1164 gelagert.

Die Zementmörtelprismen für die Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ mußten aus gerätetechnischen Gründen bei Raumtemperatur gemischt und auf dem Rütteltisch verdichtet werden, jedoch wurden Normensand, Wasser, Mischbehälter und Schalung so vorgekühlt, daß die auf -5°C vorgekühlten Schalungen mit einer Mörteltemperatur von max. ca. $+5^{\circ}\text{C}$ nach dem Verdichten in den Klimaschrank, in dem bereits eine Lufttemperatur von -5°C herrschte, gestellt werden konnten. Diese so gelagerten Prismen wurden erst am 7. Tage ausgeschalt und dann weiter im Klimaschrank gelagert.

Die Biegezugfestigkeitsprüfungen wurden mit einem automatischen Biegezugfestigkeitsprüfgerät nach DIN 1164 durchgeführt, die Druckfestigkeitsprüfungen an den Bruchhälften mit einer Druckpresse der Firma MFL. Die Meßgenauigkeit des Biegezugfestigkeitsprüfgerätes liegt bei ca. $0,05 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ($= 0,5 \text{ kp}\cdot\text{cm}^{-2}$) und die der Druckpresse schwankt je nach Meßbereich zwischen $0,05$ und $0,2 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ($0,5 - 2,0 \text{ kp}\cdot\text{cm}^{-2}$). Die Festigkeitsprüfungen wurden entweder im "kalten" oder im "erwärmten" Zustand der Zementmörtelprismen durchgeführt.

Bei der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand wurde das Zementmörtelprisma aus dem Klimaschrank genommen und sofort hintereinander Biegezug- und Druckprüfung unterworfen.

Bei der Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand wurden die Zementmörtelprismen vor der Biegezug- und Druckprüfung 3 Stunden lang in $+20^{\circ}\text{C}$ warmen Wasser auf Raumtemperatur erwärmt.

Die Zementmörtelversuche wurden nach DIN 1164 auf einem automatischen Ausbreittisch durchgeführt. Für die Versuchstemperatur $t = +5^{\circ}\text{C}$ wurden Normensand, Wasser und Mischbehälter sowie Glasplatte und Metalltrichter des Ausbreittisches entsprechend vorgekühlt.

4.2.2 Zementanalyse

Bei den Zementmörtelversuchen fand stets ein Portlandzement PZ 350 F der Zementwerke Rohrdorf Verwendung, so daß Untersuchung und Studium der Eignung von Methanol und Glycol als Frostschutzmittel mit dem in der Bundesrepublik Deutschland heute bei Betonarbeiten meist verwendeten Zement durchgeführt wurden. Die Tabelle 6 zeigt eine von dem genannten Zementwerk zur Verfügung gestellte Zementanalyse des PZ 350 F, zu der anzumerken ist, daß im Laufe der Produktion die Prozentanteile der einzelnen Klinkerphasen nur um $\pm 1 - 2 \%$ variieren.

Tabelle 6: Zementanalyse des verwendeten PZ 350 F

Glühverlust	2,38 %	Hydraul. Modul	2,23
Unlösli.	1,64 %	Silikatmodul	2,31
SiO ₂	18,83 %	Tonerdemodul	2,50
Al ₂ O ₃	5,83 %		
Fe ₂ O ₃	2,33 %	Kalkstandard	100,92
CaO	61,83 %		
MgO	2,58 %		
SO ₃	3,05 %	C ₃ S	59,39 %
Na ₂ O	0,40 %	C ₂ S	9,21 %
K ₂ O	1,07 %	C ₃ A	11,51 %
Rest	0,06 %	C ₄ AF	7,09 %
Summe	100,00 %		

4.2.3 Festigkeitsuntersuchungen bei Raumtemperatur

Die Festigkeitsuntersuchungen mit Zementmörtelprismen bei Raumtemperatur waren notwendig, um die Festigkeitsentwicklung des PZ 350 F bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ mit der bei niedrigen Lagerungstemperaturen vergleichen und um die allgemeine Betonverträglichkeit der ausgewählten Frostschutzmittel Methanol und Glycol abschätzen zu können.

a) Festigkeitsentwicklung und 28-Tage- Festigkeit

Die zeitliche Entwicklung der Druckfestigkeit (Abb. 3) und der Biegezugfestigkeit (Abb. 4) wurde bis zu einem Probenalter von 90 Tagen untersucht und zeigt den typischen asymptotischen Verlauf.

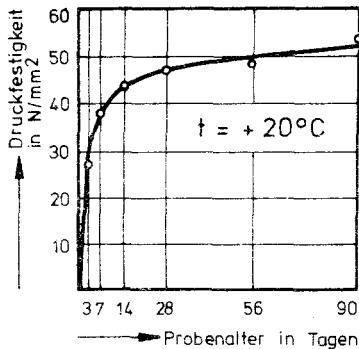


Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Druckfestigkeit

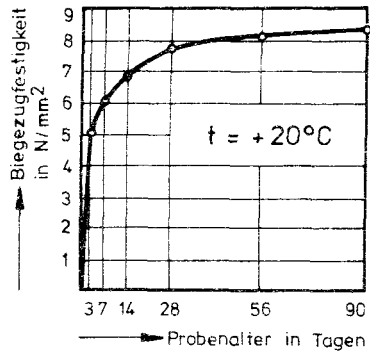


Abb. 4: Zeitlicher Verlauf der Biegezugfestigkeit

Für die 28-Tage-Festigkeit ergaben sich folgende Werte:

$$\beta_{Dr}^{28} = 46,84 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2} \quad (= 468,4 \text{ kp}\cdot\text{cm}^{-2})$$

$$\beta_{Bz}^{28} = 7,66 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2} \quad (= 76,6 \text{ kp}\cdot\text{cm}^{-2})$$

b) Abhängigkeit der 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration

Die Untersuchung des Einflusses von Methanol und Glycol auf die 28-Tage-Festigkeit des PZ 350 F diente der Beurteilung der allge-

meinen Betonverträglichkeit der ausgewählten Frostschutzmittel und dem Vergleich mit den bei niedrigen Temperaturen erreichbaren 28-Tage-Festigkeiten. Die Zementmörtelprismen für diese Versuchsreihen konnten aufgrund nur begrenzt vorhandener Prismenschalungen nicht an einem Tag betoniert werden, so daß die Prismen zu verschiedenen Terminen mit versetzten Methanol- bzw. Glycolkonzentrationen zur Vermeidung eines unstetigen Kurvenverlaufs hergestellt wurden. In dieser Herstellungsweise ist auch der Grund für die Streuungen der Festigkeitswerte dieser Versuchsreihen zu sehen.

Die Abb. 5, 6, 7 und 8 zeigen die Abhängigkeit der 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration bei Raumtemperatur, wobei die Festigkeiten in Prozent von β_{Br}^{28} bzw. β_{Bz}^{28} angegeben sind.

Zu den Abbildungen 5, 6, 7 und 8 ist allgemein zu sagen, daß die erreichbare 28-Tage-Festigkeit mit der Frostschutzmittelkonzentration abnimmt. Diese Tatsache war zu erwarten, da ein Frostschutzmittelzusatz vergleichbar mit einer Erhöhung des w/z-Faktors ist und sich mit fortschreitender Zementhydratation die Frostschutzmittelkonzentration im Porenwasser erhöht, was die Hydratationsgeschwindigkeit und somit die Festigkeitsentwicklung verlangsamt.

Die Betonverträglichkeit der ausgewählten Frostschutzmittel läßt sich mit den erreichten 28-Tage-Festigkeiten als gut bezeichnen. Die Festigkeitseinbußen liegen in dem als Frostschutzmittel zu erwartenden Konzentrationsbereich bei ca. 15 %, wofür die "Erhöhung" des w/z-Faktors infolge des Frostschutzmittelzusatzes mitverantwortlich ist.

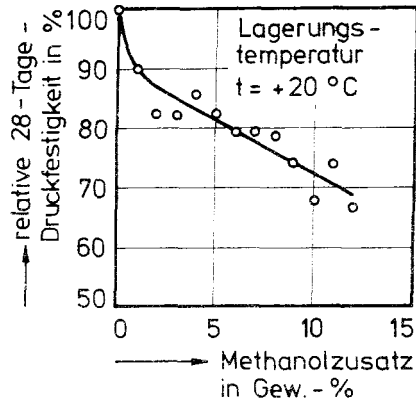


Abb. 5: Abhängigkeit der 28-Tage-Druckfestigkeit von der Methanolkonzentration

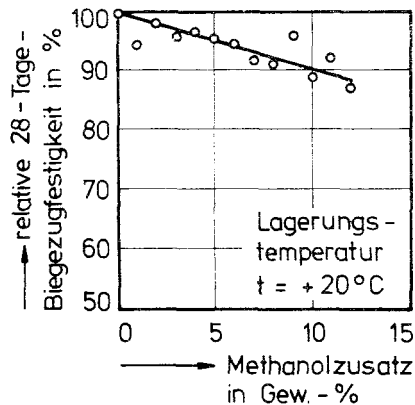


Abb. 6: Abhängigkeit der 28-Tage-Biegezugfestigkeit von der Methanolkonzentration

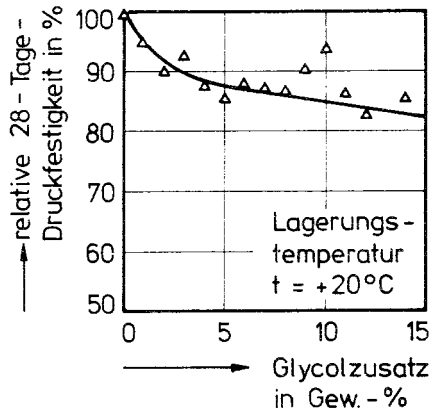


Abb. 7: Abhängigkeit der 28-Tage-Druckfestigkeit von der Glycolkonzentration

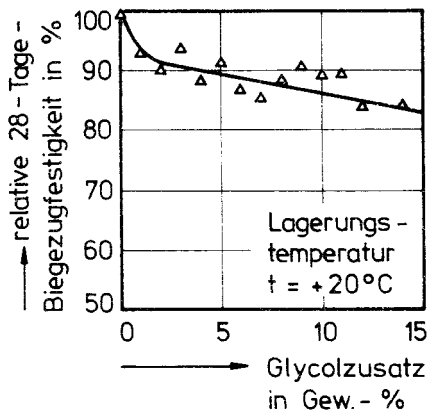


Abb. 8: Abhängigkeit der 28-Tage-Biegezugfestigkeit von der Glycolkonzentration

4.2.4 Einfluß von Frostschutzmittelart und -konzentration auf das Erstarrungsverhalten

Zur notwendigen betontechnologischen Untersuchung eines Frostschutzmittels gehört auch das Studium seines Einflusses auf das Erstarrungsverhalten von Zement. Mittels eines automatischen Vicat-Gerätes wurde das Erstarrungsverhalten von Zementleim ($w/z = 0,25$) mit unterschiedlichen Frostschutzmittelzusätzen nach DIN 1164 untersucht. Die Anmachwassermenge des Zementleims wurde konstant gehalten und das Frostschutzmittel in Gew.-% dem Wasser zugegeben.

Die Versuchsreihe bei Raumtemperatur ($t = +20^{\circ}\text{C}$) diente dem Studium des allgemeinen Einflusses von Methanol und Glycol auf das Erstarrungsverhalten des verwendeten PZ 350 F.

Die Versuchsreihe bei $t = +5^{\circ}\text{C}$ wurde im Klimaschrank durchgeführt und hatte den Zweck, Aussagen und mögliche Tendenzen für das Erstarrungsverhalten nach Verwendung von Frostschutzmitteln bei niedrigen Temperaturen treffen und aufzeigen zu können. Eine tiefere Temperatur als $+5^{\circ}\text{C}$ konnte nicht untersucht werden, da der Zementleim bei Raumtemperatur gemischt werden mußte und somit trotz Vorkühlung der Materialien keine tiefere Zementleimtemperatur als $+5^{\circ}\text{C}$ erzielt werden konnte.

Abbildung 9 enthält die Versuchsergebnisse dieser beiden Versuchsreihen.

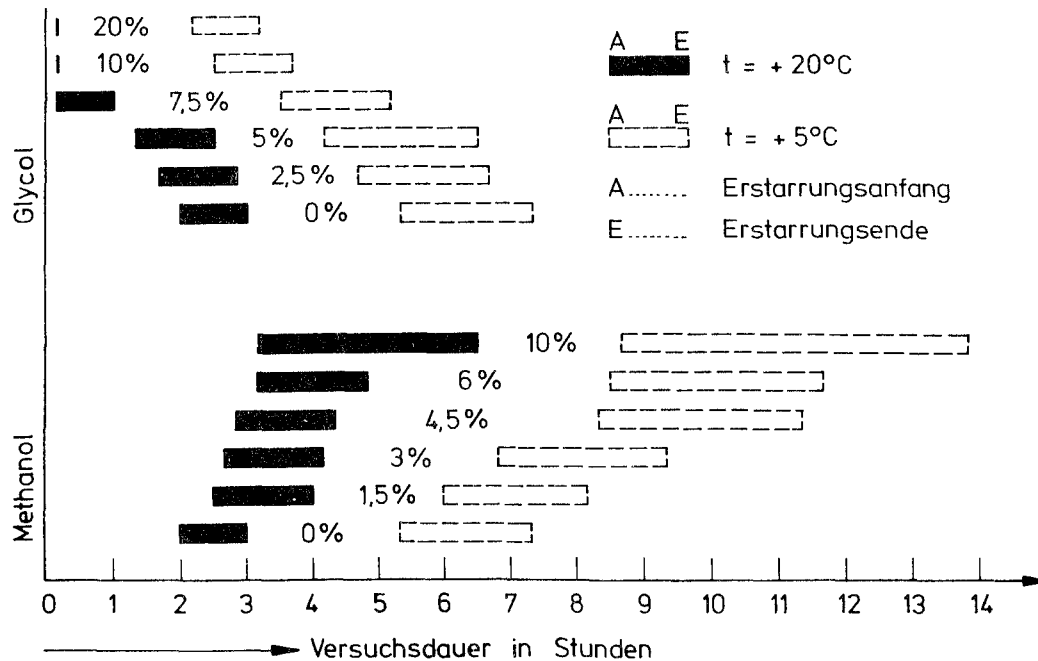


Abb. 9: Einfluß von Frostschutzmittelart und -konzentration auf das Erstarrungsverhalten des ausgewählten PZ 350 F bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ und $t = +5^{\circ}\text{C}$

a) Raumtemperatur ($t = +20^{\circ}\text{C}$)

Der Erstarrungsanfang des verwendeten PZ 350 F liegt bei 2 h und des Erstarrungsende bei 3 h.

Ein Methanolzusatz bewirkt generell eine Erstarrungsverzögerung, wobei auch der Zeitraum zwischen Erstarrungsanfang und Erstarrungsende anwächst.

Ein Glycolzusatz bis 20 % bewirkt trotz der stark erhöhten Flüssigkeitsmenge eine Erstarrungsbeschleunigung. Bei einem Glycolzusatz von 10 oder 20 % liegen Erstarrungsanfang und -ende sogar identisch bei 10 Minuten.

b) $t = +5^{\circ}\text{C}$

Bei der Versuchstemperatur $t = +5^{\circ}\text{C}$ ist eine deutliche Verlangsamung des Erstarrungsvorganges festzustellen. Der Erstarrungsanfang des verwendeten PZ 350 F liegt bei 5 h 20 Minuten und das Erstarrungsende bei 7 h 20 Minuten. Dieses Ergebnis wurde erwartet, da eine Temperaturerniedrigung eine Verlangsamung und zeitliche Dehnung der chemischen Reaktionen der Zementhydratation zur Folge hat.

Ein Methanolzusatz bewirkt bei $t = +5^{\circ}\text{C}$ mit steigender Konzentration eine hohe Erstarrungsverzögerung, wobei auch der Zeitraum zwischen Erstarrungsanfang und Erstarrungsende enorm anwächst.

Ein Glycolzusatz führt wiederum zu einer Erstarrungsbeschleunigung.

Die Tendenz der Versuchsergebnisse für $t = +20^{\circ}\text{C}$ und $t = +5^{\circ}\text{C}$ in Abbildung 9 läßt die Aussage zu, daß sich bei einer Lagerungstemperatur von $t = -5^{\circ}\text{C}$ oder noch tiefer unter Verwendung von Frostschutzmitteln noch größere Zeiten für Erstarrungsanfang und -ende ergeben werden. Man muß jedoch sorgfältig zwischen einem Methanol- und einem Glycolzusatz unterscheiden.

Bei Methanol wird zu der allgemeinen Verlangsamung des Erstarrungsprozesses infolge der Temperaturerniedrigung noch die erstarrungsverzögernde Wirkung des Methanolzusatzes hinzukommen, wohingegen bei Glycol die Verlangsamung des Erstarrungsprozesses infolge niedriger Temperatur zum Teil durch die erstarrungsbeschleunigende Wirkung von Glycol wieder aufgehoben werden dürfte.

4.2.5 Einfluß von Frostschutzmittelart und -konzentration auf das Zementmörtelausbreitmaß bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ und $t = +5^{\circ}\text{C}$

Diese Zementmörtelausbreitversuche hatten die Aufgabe, eine Aussage über den Einfluß einer Temperaturerniedrigung und eines Frostschutzmittelzusatzes auf die Verarbeitbarkeit von Frischbeton treffen zu können (Versuchsbeschreibung siehe Kapitel 4.2.1). Es wurden Versuche bei Raumtemperatur ($t = +20^{\circ}\text{C}$) und bei $t = +5^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Eine niedrigere Versuchstemperatur als $t = +5^{\circ}\text{C}$ war aus den schon in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Gründen nicht möglich. Zur Erreichung einer möglichen niedrigeren Zementmörteltemperatur wurden Tastversuche durchgeführt, bei denen die vorgekühlten Materialien (Wasser, Frostschutzmittel und Normensand) von Hand im Klimaschrank gemischt wurden. Es ergaben sich jedoch solch große Schwankungen in den Versuchsergebnissen, daß eine Auswertung ausgeschlossen war. Außerdem konnte augenscheinlich festgestellt werden, daß der Zementmörtel von Hand nicht innig und gleichmäßig durchmischt werden konnte.

Zur Beurteilung der "verflüssigenden" Wirkung eines Frostschutzmittelzusatzes wurden zu Vergleichszwecken Zementmörtelausbreitversuche mit steigendem w/z-Faktor durchgeführt, wobei eine Steigerung des w/z-Faktors um $\Delta w/z = 0,05$ eine Zunahme der Anmachwassermenge um 10 Gew.-% bzw. Vol.-% bedeutet. Abbildung 10

zeigt die Ergebnisse dieser Ausbreitversuche mit steigendem w/z-Faktor für die Versuchstemperaturen $t = +20^{\circ}\text{C}$ und $t = +5^{\circ}\text{C}$.

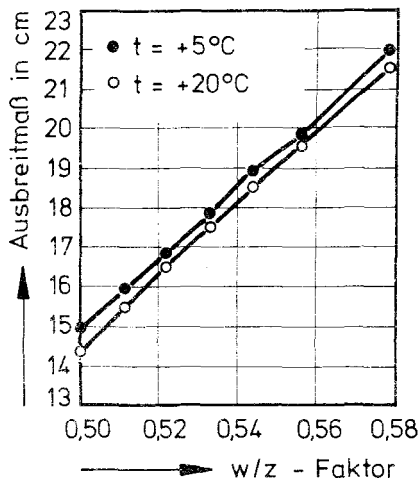


Abb. 10: Abhängigkeit des Zementmörtelausbreitmaßes von w/z-Faktor und Temperatur

In Abb. 10 nimmt das Ausbreitmaß sowohl bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ als auch bei $t = +5^{\circ}\text{C}$ linear mit dem w/z-Faktor zu. Weiterhin zeigt Abb. 10 für die Versuchstemperatur $+5^{\circ}\text{C}$ gegenüber $t = +20^{\circ}\text{C}$ eine, wenn auch nur geringfügige Zunahme des Zementmörtelausbreitmaßes. Dieses Ergebnis kommt insofern unerwartet, da die Viskosität und Oberflächenspannung des Wassers mit sinkender

Temperatur zunimmt und man mit der Zunahme der Viskosität und Oberflächenspannung des Anmachwassers eine Abnahme des Ausbreitmaßes vermuten kann, stimmt aber mit den Untersuchungsergebnissen von Klieger [31] überein, der mit abnehmender Temperatur eine Zunahme des mittleren Setzmaßes beobachtete.

Die Zementmörtelausbreitversuche mit Methanol- und Glycolzusätzen bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ und $t = +5^{\circ}\text{C}$ wurden zunächst so durchgeführt, daß die Grundmischung des Zementmörtels nach DIN 1164 beibehalten und das Frostschutzmittel in Gew.-% dem Anmachwasser zugegeben wurde. Die Ergebnisse dieser Zementmörtelausbreitversuche sind in den Abbildungen 11 und 12 dargestellt.

In den Abb. 11 und 12 ist im Gegensatz zur Abb. 10 für steigendem w/z -Faktor keine lineare Abhängigkeit des Zementmörtelausbreitmaßes von der Frostschutzmittelkonzentration zu erkennen. In Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Abb. 10 liegen die Zementmörtelausbreitmaße sowohl für Methanol- als auch für Glycolzusätze bei der Versuchstemperatur $t = +5^{\circ}$ (Abb. 12) höher als bei der Versuchstemperatur $t = +20^{\circ}\text{C}$ (Abb. 11). Dieser Unterschied in den Zementmörtelausbreitmaßen für $t = +20^{\circ}\text{C}$ und $t = +5^{\circ}\text{C}$ ist bei den Frostschutzmitteln Methanol und Glycol stärker ausgeprägt als bei den Versuchen mit steigendem w/z -Faktor.

Die Ergebnisse der Abb. 11 und 12 wurden für die Abb. 13 und 14 auf Vol.-% bezogen, so daß mit dieser Darstellungsweise der unterschiedliche Einfluß von Methanol und Glycol auf das Zementmörtelausbreitmaß in Abb. 13 und 14 noch deutlicher hervortritt.

Vergleicht man die Ergebnisse der Abb. 10, 11, 12, 13 und 14 und berücksichtigt man, daß bei einem w/z -Faktor von 0,50 eine Erhöhung des w/z -Faktors um $\Delta w/z = 0,05$ eine Zunahme der

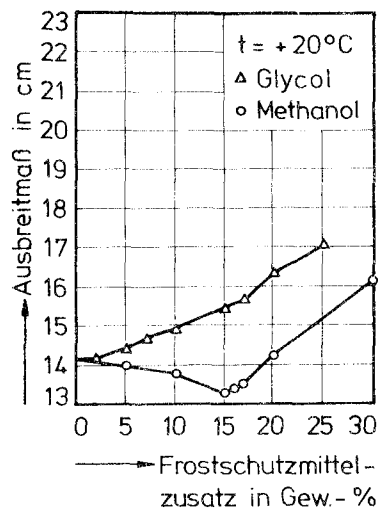


Abb. 11: Zementmörtelausbreit-
versuche bei $t = +20^{\circ}\text{C}$

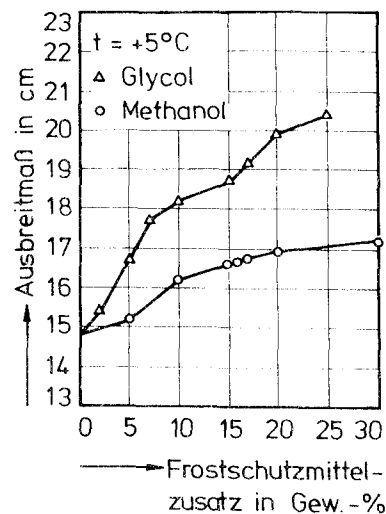


Abb. 12: Zementmörtelausbreit-
versuche bei $t = +5^{\circ}\text{C}$

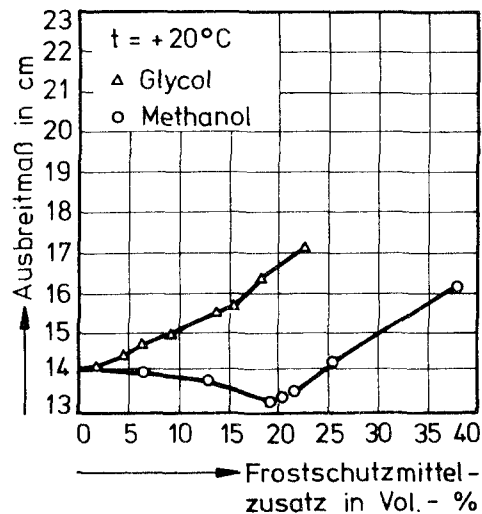


Abb. 13: Einfluß der Frostschutzmittelkonzentration in Vol.-% auf das Zementmörtelausbreitmaß bei $t = +20^{\circ}\text{C}$

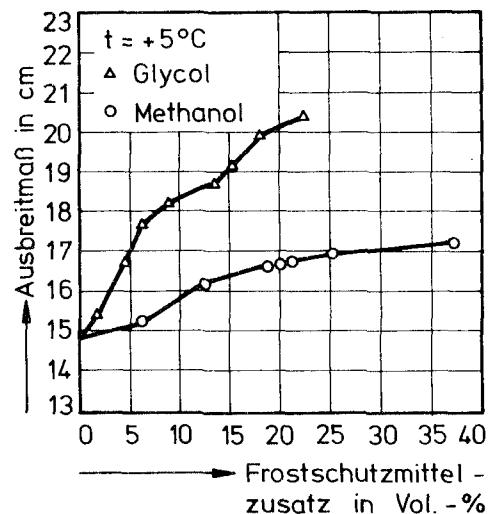


Abb. 14: Einfluß der Frostschutzmittelkonzentration in Vol.-% auf das Zementmörtelausbreitmaß bei $t = +5^{\circ}\text{C}$

Anmachwassermenge um 10 Gew.-% bzw. Vol.-% bedeutet, so erkennt man, daß Wasser verflüssigender als Glycol und Glycol wiederum verflüssigender als Methanol wirkt, wohingegen die Viskosität dieser Flüssigkeiten in der Reihenfolge Methanol-Wasser-Glycol zunimmt und die Oberflächenspannung in der Reihenfolge Wasser-Glycol-Methanol abnimmt.

Das überraschendste Ergebnis dieser Zementmörtelausbreitversuche ist jedoch die Tatsache, daß sich für Methanol bei der Versuchstemperatur $t = +20^{\circ}\text{C}$ ein Minimum im Kurvenverlauf einstellt und bei $t = +5^{\circ}\text{C}$ kein Minimum vorhanden ist. Bei dem Frostschutzmittel Glycol ist sowohl für $t = +20^{\circ}\text{C}$ als auch für $t = +5^{\circ}\text{C}$ kein Minimum im Kurvenverlauf zu erkennen.

Das ausgeprägte Minimum in Abb. 11 und 13 für das Frostschutzmittel Methanol stellte sich so unerwartet ein, daß zur Absicherung dieses Versuchsergebnisses noch eine weitere, jedoch anders geartete Versuchsreihe durchgeführt wurde. In dieser Versuchsreihe wurden Zementmörtelausbreitversuche durchgeführt, bei denen die Anmachwassermenge von 225 g nicht konstant gehalten, sondern gezielt erniedrigt bzw. erhöht und jeweils durch eine Frostschutzmittelmenge so "ersetzt" wurde, daß sich für eine bestimmte Versuchstemperatur unterschiedliche Zementmörtelmischungen mit gleichem Ausbreitmaß ergaben. Diese mittleren Ausbreitmaße schwankten maximal um ± 1 mm gegenüber dem jeweiligen Wert der Grundmischung nach DIN 1164. Diese Zementmörtelmischungen mit unterschiedlichen Anmachwasser- und Frostschutzmittelmengen, aber gleichem Ausbreitmaß, konnten dann zu Linien konstanten Ausbreitmaßes zusammengefaßt werden, die in den Abbildungen 15, 16, 17 und 18 dargestellt sind.

Die Linien konstanten Ausbreitmaßes in den Abb. 15, 16, 17 und 18 decken sich vollständig mit allen für die Kurven in den Abb. 11, 12, 13 und 14 getroffenen Aussagen: Auch hier tritt

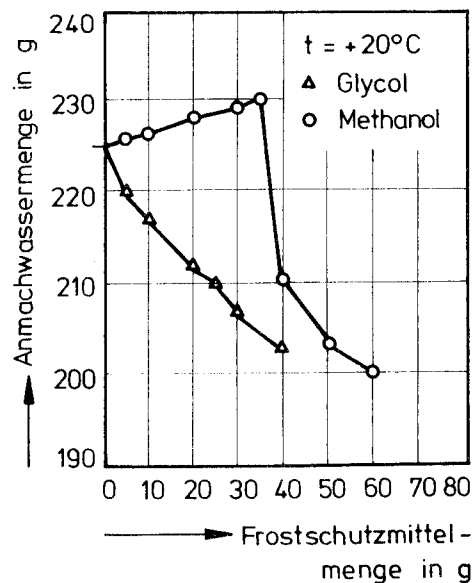


Abb. 15: Linien für Mischungen konstanten Zementmörtelausbreitmaßes bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ (Frostschutzmittelzusatz in g)

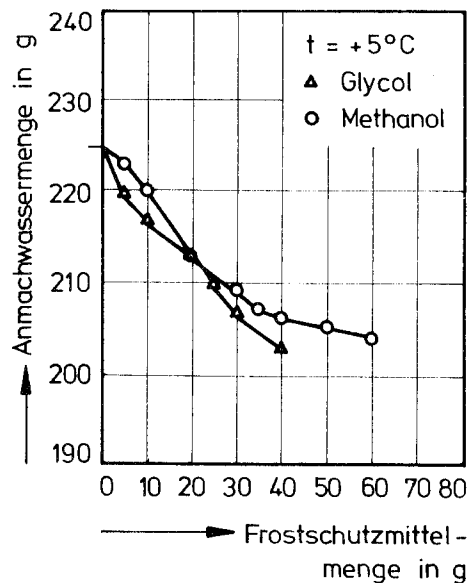


Abb. 16: Linien für Mischungen konstanten Zementmörtelausbreitmaßes bei $t = +5^{\circ}\text{C}$ (Frostschutzmittelzusatz in g)

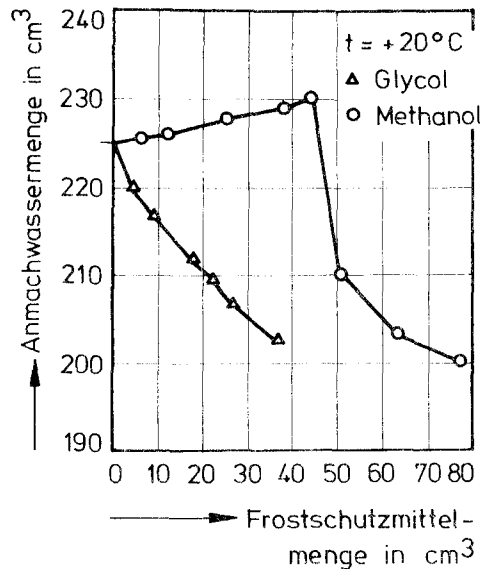


Abb. 17: Linien für Mischungen konstanten Zementmörtelausbreitmaßes bei $t = +20^\circ\text{C}$ (Frostschutzmittelzusatz in cm^3)

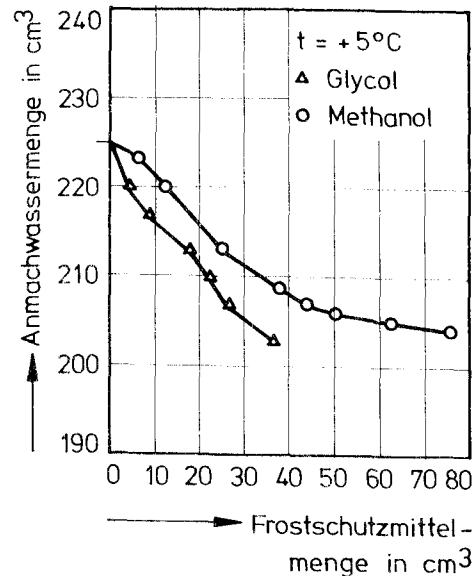


Abb. 18: Linien für Mischungen konstanten Zementmörtelausbreitmaßes bei $t = +5^\circ\text{C}$ (Frostschutzmittelzusatz in cm^3)

wiederum - und zwar nur für Methanol und nur für $t = +20^{\circ}\text{C}$ - das beobachtete Phänomen auf, daß nämlich ein Methanolzusatz bis etwa 15 Gew.-% das Zementmörtelausbreitmaß zunächst sukzessive verringert, was in den Abb. 15 und 17 durch den Anstieg der Anmachwassermenge über 225 g (bzw. cm^3) hinaus zum Ausdruck kommt.

Eine Deutung der Ergebnisse der Zementmörtelausbreitversuche ist aufgrund der mannigfaltigen Einflußfaktoren sehr schwierig. Zur möglichen Erklärung dieser Fülle von überraschenden Detailergebnissen ist es sicherlich notwendig, in geeigneter Weise die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Wasser und der darin gelösten Frostschutzmittel auf das Fließverhalten von Zementmörtel zu übertragen. Das im Anmachwasser gelöste Frostschutzmittel beeinflusst u.a. die Ober- und Grenzflächenspannung des Wassers, und beim Lösungsvorgang des Frostschutzmittels kommt es zu einer Volumenkontraktion, d.h., die Summe der Ausgangsvolumina von Anmachwasser und Frostschutzmittel ist größer als das Volumen der wässrigen Lösung.

Qualitative Aussagen und Tendenzen für den Einfluß von Frostschutzmittelzusätzen auf die Konsistenz von Zementmörtel bei niedrigen Temperaturen lassen sich auch noch ohne abschließende wissenschaftliche Erklärung der Ergebnisse der Zementmörtelausbreitversuche treffen und aufzeigen. Die Versuchsergebnisse zeigen übereinstimmend, daß die Konsistenz eines Zementmörtels infolge sinkender Temperatur nicht negativ beeinflusst wird, d.h., das Fließverhalten und somit die Verarbeitbarkeit wird nicht herabgesetzt.

Ein Frostschutzmittelzusatz bewirkt bei niederen Temperaturen generell ein verstärktes Fließverhalten des Zementmörtels. Aus diesem Grunde ist es möglich, sich diesen Umstand nach dem Prinzip der Linien von Mischungen konstanten Ausbreitmaßes zu Nutze

zu machen, in dem man einen Teil des Anmachwassers durch einen entsprechenden Frostschutzmittelzusatz "ersetzt" und somit die für die vorherrschende Temperatur notwendige Frostschutzmittelkonzentration erreicht, aber gleichzeitig die ursprüngliche Konsistenz beibehält und den wirksamen w/z-Faktor erniedrigt. Bei niedrigen Temperaturen $t < 0^{\circ}\text{C}$ muß jedoch eine so hohe Frostschutzmittelkonzentration vorausgesetzt werden, daß im frischen Zementmörtel keine Eiskristalle entstehen können, die dem Zementmörtel das für die Verarbeitung notwendige Wasser teilweise entziehen würden.

Die durchgeführten Zementmörtelausbreitversuche haben in ihrer Gesamtheit gezeigt, daß trotz sinkender Temperatur und eines Methanol- oder Glycolzusatzes eine ordnungsgemäße Verarbeitung und Verdichtung des Zementmörtels in dem als Frostschutzmittel zu erwartenden Konzentrationsbereich gewährleistet bleibt.

Eine zusammenfassende Erklärung und Deutung der in den Kapiteln 4.2.3 bis 4.2.5 aufgezeigten Zementmörtelversuche zur Untersuchung der betontechnologischen Eignung der ausgewählten Frostschutzmittel Methanol und Glycol wird in Kapitel 4.2.11a durchgeführt.

4.2.6 Temperaturverlauf, Abkühlungsgeschwindigkeit und Gefriervorgänge in den frisch betonierten Zementmörtelschalungen

In frisch betonierten Prismenschalungen wurde an der Stelle mit der höchsten Dämpfung des Abkühlvorgangs der Temperaturverlauf im Zementmörtel mit einem Thermoelement gemessen und aufgezeichnet. Es sollte untersucht werden, wie schnell der Zementmörtel in der Schalung von seiner Anfangstemperatur auf 0°C und weiter auf die im Klimaschrank herrschende Lagerungstemperatur von $t = -5^{\circ}\text{C}$ abgekühlt werden kann. Außerdem wurde der erste meßbare

Einfluß eines Frostschutzmittelzusatzes bei niedrigen Temperaturen erwartet, da sich im Verlaufe des Abkühlvorgangs - je nach Frostschutzmittelkonzentration - keine oder eventuell anders geartete Gefriervorgänge im frischen Zementmörtel einstellen müßten. Die nachfolgenden Abbildungen 19, 20, 21, 22 und 23 zeigen die Ergebnisse dieser Abkühlversuche. In die Abb. 19 wurde auch die Temperatur eingezeichnet, die bei den Abkühlversuchen mit Zementmörtel als Gefrierpunktstemperatur bezeichnet wird.

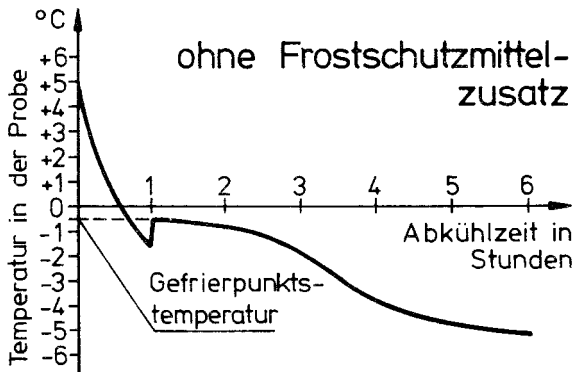


Abb. 19: Abkühlverlauf für eine Zementmörtelmischung ohne Frostschutzmittelzusatz

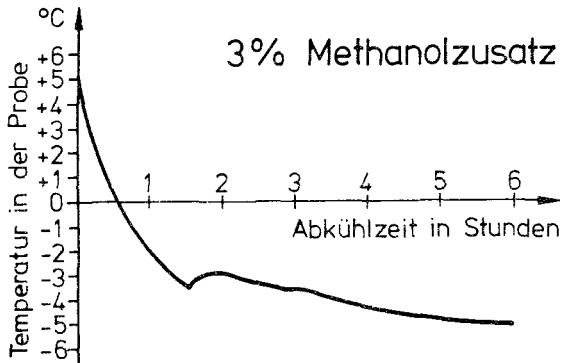


Abb. 20: Abkühlverlauf für eine Zementmörtelmischung mit 3 % Methanolzusatz

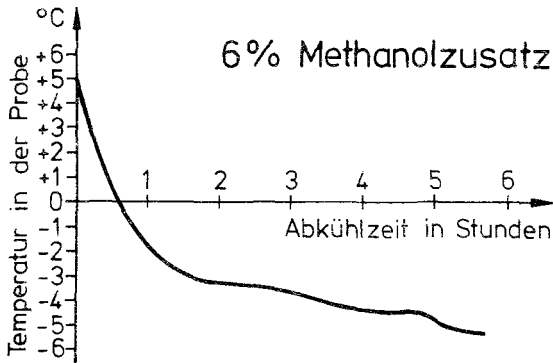


Abb. 21: Abkühlverlauf für eine Zementmörtelmischung mit 6 % Methanolzusatz

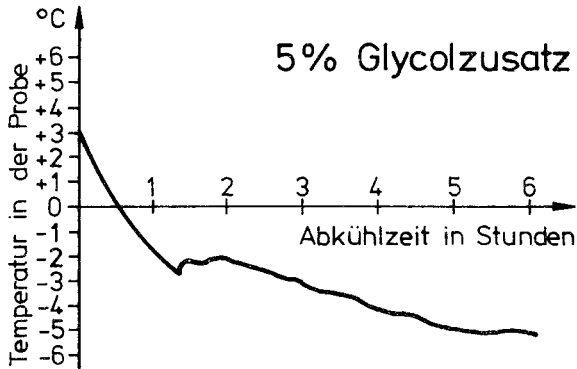


Abb. 22: Abkühlverlauf für eine Zementmörtelmischung mit 5 % Glycolzusatz

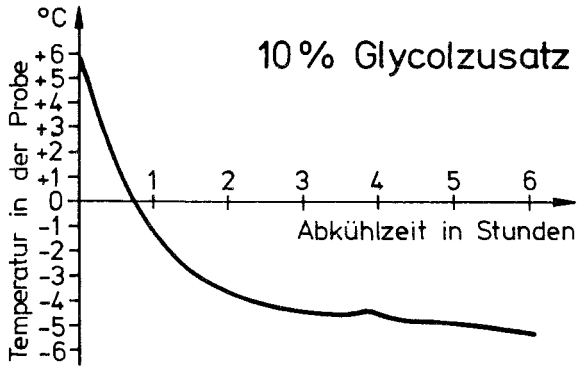


Abb. 23: Abkühlverlauf für eine Zementmörtelmischung mit 10 % Glycolzusatz

In den Abb. 19, 20, 21, 22 und 23 beträgt die Mörteltemperatur zu Beginn der Lagerung im Klimaschrank infolge Vorkühlung von Wasser, Normensand, Frostschutzmittel und Prismenschalung ca. $+5^{\circ}\text{C}$. Nullgrad Celsius erreicht der Zementmörtel nach etwa 30 - 40 Minuten, und die gewählte Lagerungstemperatur von $t = -5^{\circ}\text{C}$ wird im Zementmörtel nach ca. 5 Stunden erreicht. Diese schnelle Abkühlung des Zementmörtels ermöglicht und gewährleistet es, daß unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Erstarrungsversuche (siehe Abb. 9) die Erhärtung der Zementmörtelprismen von Anfang an bei einer Lagerungstemperatur von $t = -5^{\circ}\text{C}$ stattfindet.

Die Zementmörtelmischung ohne Frostschutzmittelzusatz weist in Abb. 19 in ihrem Abkühlverlauf einen deutlich ausgeprägten Gefriervorgang auf. Zunächst stellt sich eine Unterkühlung ein, und dann steigt die Temperatur schlagartig zur Gefrierpunktstemperatur von ca. $-0,5^{\circ}\text{C}$ an. Anschließend ergibt sich infolge freiwerdender Schmelzwärme eine verlangsamte Abkühlphase. Der Grund dafür, daß das Anmachwasser in der Zementmörtelmischung ohne Frostschutzmittelzusatz erst bei ca. $-0,5^{\circ}\text{C}$ gefriert, liegt vermutlich u.a. im gelösten $\text{Ca}(\text{OH})_2$, eventuell auch in der Größe der im Gemisch mit Zement und Feinstsand zur Verfügung stehenden Sorptionsoberfläche.

Die Abb. 20 und 21 zeigen die Abkühlkurven für Zementmörtelmischungen mit Methanolzusatz. Der Temperaturverlauf der Zementmörtelmischung mit 3 Gew.-% Methanolzusatz (Abb. 20) weist einen nicht so deutlich ausgeprägten Gefriervorgang auf. Die Gefrierpunktstemperatur liegt bei ca. $-2,8^{\circ}\text{C}$, wogegen er für eine Methanolkonzentration von 3 % theoretisch bei $-1,8^{\circ}\text{C}$ liegen müßte (in diesem Zusammenhang wird auf das noch folgende Kapitel 4.2.7c verwiesen). Unterkühlung, Anstieg zur Gefrierpunktstemperatur und verlangsamte Abkühlungsphase sind gegenüber der Zementmörtelmischung ohne Frostschutzmittelzusatz deutlich abgeschwächt. Der Temperaturverlauf für die Zement-

mörtelmischung mit 6 Gew.-% Methanolzusatz (Abb. 21) weist keinen meßbaren Gefriervorgang mehr im Anmachwasser auf.

Die Abkühlkurven für Zementmörtelmischungen mit Glycolzusatz (Abb. 22 und 23) stimmen mit den Ergebnissen für Methanol überein. Für 5 Gew.-% Glycolzusatz (Abb. 22) ergibt sich wiederum ein abgeschwächter Gefriervorgang, und die Gefrierpunktstemperatur liegt auch hier niedriger als theoretisch bei ca. $-2,2^{\circ}\text{C}$. Die Zementmörtelmischung mit 10 Gew.-% Glycolzusatz (Abb. 23) weist keinen meßbaren Gefriervorgang auf.

4.2.7 Abhängigkeit der 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration bei einer Lagerungstemperatur von $t = -5^{\circ}\text{C}$

Die Ergebnisse der Abkühlversuche (siehe Kapitel 4.2.6) haben bereits angedeutet, daß für die praktische Anwendung von Methanol und Glycol als Frostschutzmittel eine geringere Konzentration notwendig sein wird als nach der experimentellen Gefrierpunktserniedrigung von Methanol und Glycol (siehe Kapitel 4.1.3) zu erwarten wäre. Aus diesem Grunde wurde für die Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ in einer Versuchsreihe die Abhängigkeit der erreichbaren 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration untersucht. Diese Untersuchung erfolgte sowohl für eine Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand als auch für eine Biegezug- und Druckfestigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den Abbildungen 24, 25, 26 und 27 dargestellt, wobei die Ordinate dieser Diagramme die relative 28-Tage-Festigkeit in Prozent von β_{Dr}^{28} bzw. β_{Bz}^{28} angibt.

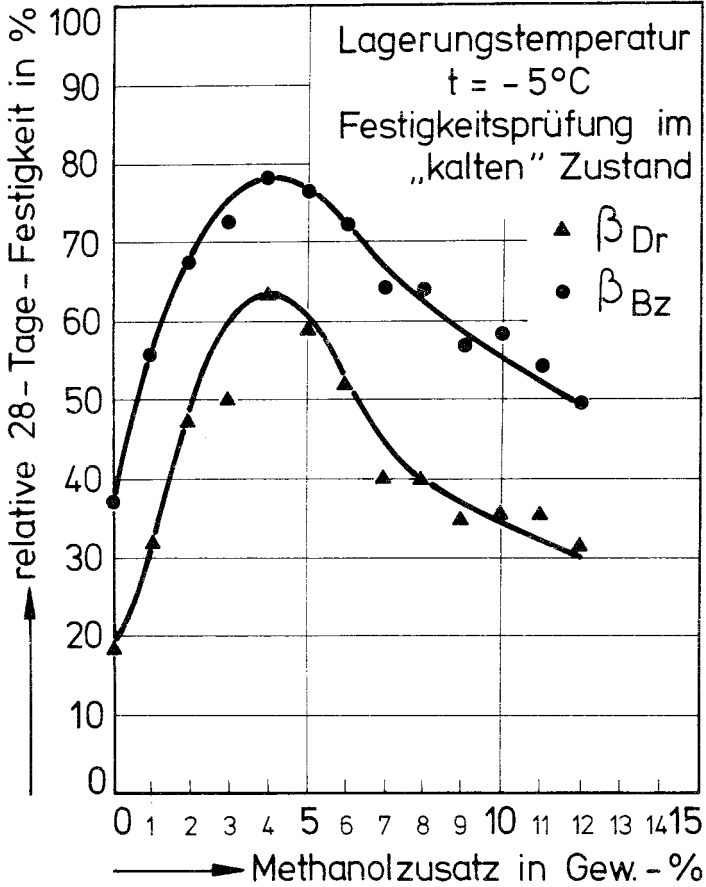


Abb. 24: Abhängigkeit der relativen 28-Tage-Festigkeit von der Konzentration des Frostschutzmittels Methanol bei Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand (Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$)

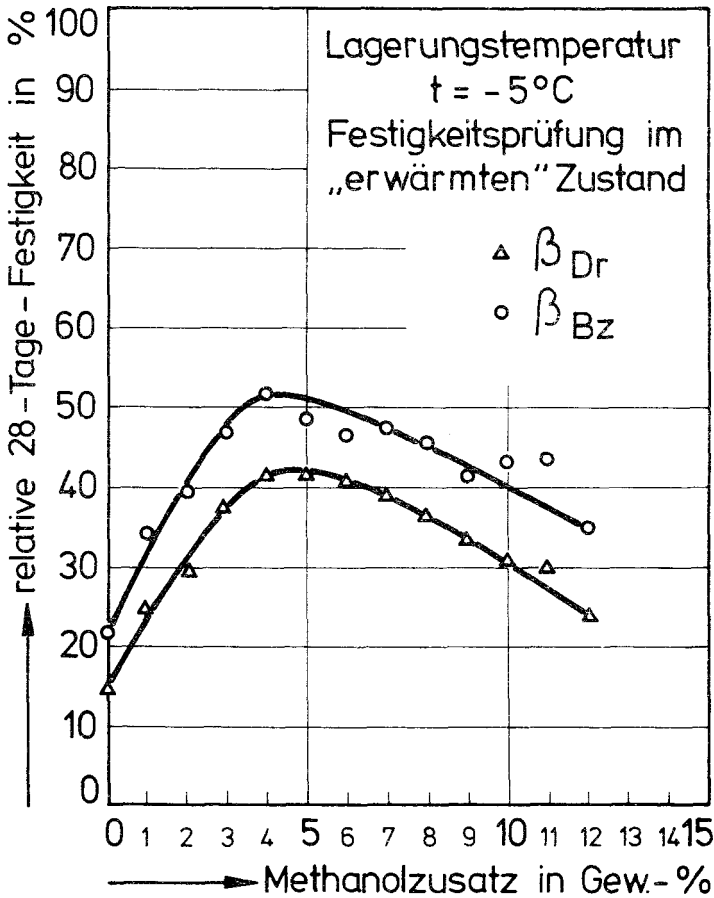


Abb. 25: Abhängigkeit der relativen 28-Tage-Festigkeit von der Konzentration des Frostschutzmittels Methanol bei Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand (Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$)

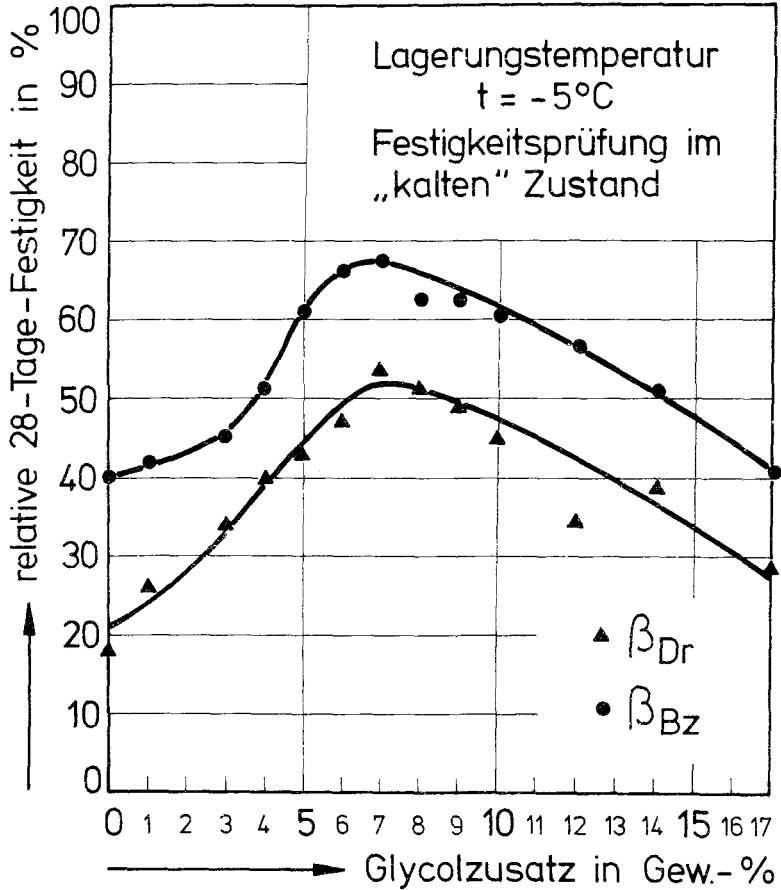


Abb. 26: Abhängigkeit der relativen 28-Tage-Festigkeit von der Konzentration des Frostschutzmittels Glycol bei Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand (Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$)

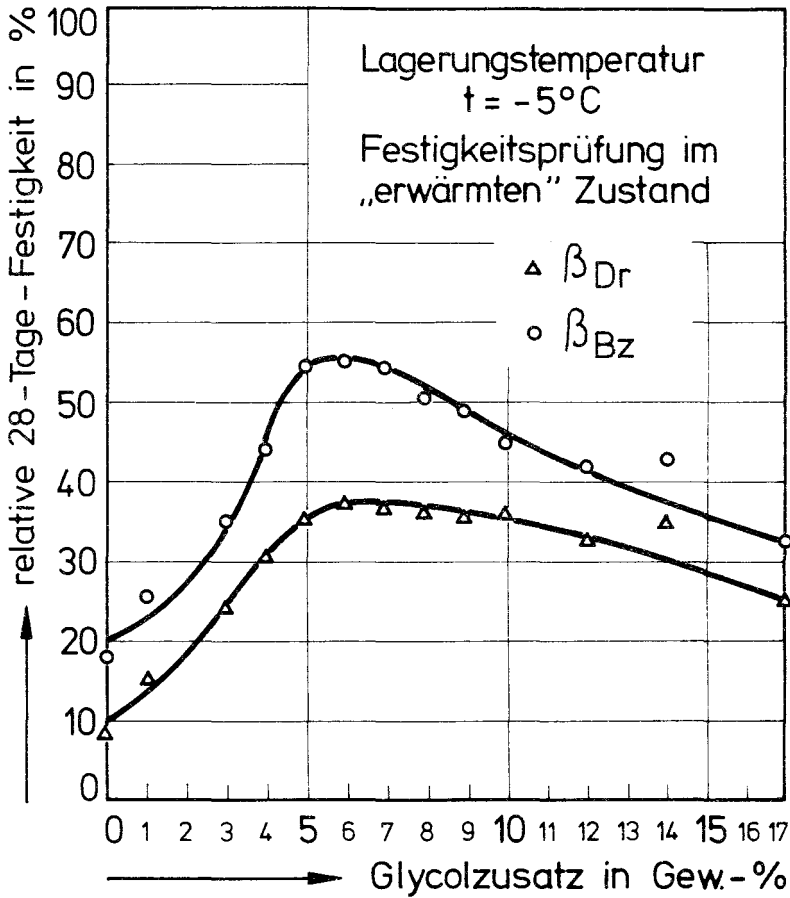


Abb. 27: Abhängigkeit der relativen 28-Tage-Festigkeit von der Konzentration des Frostschutzmittels Glycol bei Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand (Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$)

a) Festigkeitssteigerung bei Frostschutzmittelanwendung

Die Abb. 24, 25, 26 und 27 zeigen für die Lagerungs- bzw. Erhärtungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ eine ausgeprägte Abhängigkeit der erreichbaren relativen 28-Tage-Festigkeit von der Konzentration des jeweiligen Frostschutzmittels. Die relativen 28-Tage-Festigkeitswerte nehmen mit steigender Frostschutzmittelkonzentration zu, erreichen bei einer optimalen Frostschutzmittelkonzentration ihr Maximum und nehmen dann mit steigender Konzentration wieder ab. Für die Zementmörtelprismen ohne Frostschutzmittelzusatz ergeben sich bautechnisch unbedeutende Festigkeitswerte, während sich für die maximalen 28-Tage-Festigkeitswerte ergeben, die durchschnittlich 200 - 300 % über denen ohne Frostschutzmittelzusatz liegen. Diese Festigkeitssteigerungen sind nach Festigkeitsart (Biegezug- oder Druckfestigkeit) und Festigkeitsprüfung ("kalt" oder "erwärmt") verschieden und alleinig auf die gefrierpunktserniedrigende Wirkung der Frostschutzmittelzusätze zurückzuführen. Die maximalen relativen 28-Tage-Festigkeitswerte liegen zwischen 40 und 70 %, was eine bautechnische Anwendung jederzeit ermöglicht.

b) Die Zugfestigkeit des Zementsteins wird gegenüber der Druckfestigkeit begünstigt

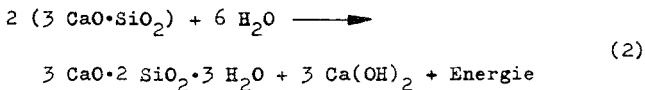
Bei allen 28-Tage-Festigkeitsprüfungen liegt der Verlauf der Biegezugfestigkeit stets relativ über dem der Druckfestigkeit. Dieser Unterschied in den beiden Festigkeitsarten ist für die Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand allgemein deutlicher ausgeprägt als für die Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand.

Dieser größere Unterschied zwischen der Biegezugfestigkeit und der Druckfestigkeit bei der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand ist folgendermaßen zu erklären:

Die in die Zementmörtelmatrix eingelagerten Eislin sen wirken bei der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand als eine Art Bindeglied innerhalb der Mörtelmatrix. Diese Wirkung der Eislin sen beeinflusst insbesondere die Zementsteinzugfestigkeit, weswegen die Biegezugfestigkeit gegenüber der Druckfestigkeit begünstigt wird. Die Verbesserung der Zementsteinzugfestigkeit infolge der in die Zementmörtelmatrix eingelagerten Eislin sen ist in den Abb. 24 und 26 insbesondere bei den Zementmörtelprismen ohne Frostschutzmittelzusatz oder mit nur sehr geringer Frostschutzmittelkonzentration zu erkennen.

Die generelle Begünstigung der Zementsteinzugfestigkeit bei niedrigen Erhärtungstemperaturen, also auch bei der Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand (Abb. 25 und 27), kann ebenfalls erklärt werden:

Bei niedrigen Temperaturen liegen für die exotherme Zementhydratation thermodynamisch günstigere Bedingungen vor. In Gl. (2) ist die wichtigste Reaktion der Zementhydratation dargestellt, und zwar die der Hydratation der Klinkerphase C_3S .



Wendet man auf Gl. (2) das allgemeine Prinzip von Le Chatelier an, demzufolge eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht exothermer chemischer Vorgänge zur Seite der Ausgangsstoffe und das Gleichgewicht endothermer chemischer Vorgänge zur Seite der Reaktionsprodukte hin verschiebt, so werden die thermodynamisch günstigeren Bedingungen für die C_3S -Hydratation bei niedrigen Temperaturen verständlich:

Eine Abnahme der Temperatur bei der Hydratationsreaktion hat

zur Folge, daß das Gleichgewicht dieser Hydratationsreaktion auf die Seite der Reaktionsprodukte verschoben und somit die Vollständigkeit der Hydratation erhöht wird; diese "vollständigere" Hydratation hat nach [13] längere und stabilere C-S-H-Fasern zur Folge, welche insbesondere die Zementsteinzugfestigkeit verbessern [10] [31] [45] [46].

Ein Absinken der Temperatur verlangsamt die Zementhydratation, so daß die C-S-H-Fasern gleichmäßiger und fehlerfreier wachsen können, was eine höhere Festigkeit der C-S-H-Fasern zur Folge hat. Je schneller die Zementhydratation erfolgt, desto ungleichmäßiger und fehlerhafter wachsen aufgrund der sich am Ort des Faserwachstums ergebenden Konzentrationsänderungen der Reaktionspartner, die nicht rasch genug nachdiffundieren können, die C-S-H-Fasern.

- c) Die optimalen Frostschutzmittelkonzentrationen sind niedriger als die für $t = -5^{\circ}\text{C}$ ermittelten experimentellen Frostschutzmittelkonzentrationen

In den Abb. 24, 25, 26 und 27 liegen die für die maximalen Festigkeiten notwendigen optimalen Frostschutzmittelkonzentrationen sowohl für Methanol als auch für Glycol weit unter den Frostschutzmittelkonzentrationen, die nach den Ergebnissen der experimentellen Gefrierpunktsbestimmungen (siehe Abb. 2) für eine Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ zu erwarten wären.

Die optimale Frostschutzmittelkonzentration für das Frostschutzmittel Methanol beträgt für die Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ nach den Ergebnissen der Abb. 24 und 25 sowohl für die Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand als auch für die Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand 4 Gew.-%. Die experimentelle Frostschutzmittelkonzentration nach Abb. 2 liegt dagegen bei

ca. 8,5 Gew.-%. Die optimale Frostschutzmittelkonzentration für Glycol liegt nach den Ergebnissen der Abb. 26 und 27 bei 6 - 7 Gew.-%, die experimentelle Konzentration nach Abb. 2 bei ca. 15 Gew.-%.

Für die Tatsache, daß die optimalen Frostschutzmittelkonzentrationen nach den Ergebnissen der 28-Tage-Festigkeitsuntersuchungen weit unter den Konzentrationen liegen, die nach den Ergebnissen der experimentellen Gefrierpunktsbestimmungen zu erwarten wären, gibt es offenbar mehrere Erklärungen:

1. Bei der Hydratation von C_3S entsteht $Ca(OH)_2$ (siehe Gl. 2), welches im Anmachwasser bzw. Porenwasser gelöst wird. Der Gefrierpunkt einer gesättigten wässrigen $Ca(OH)_2$ -Lösung liegt bei $t = -0,265^{\circ}C$. Mit der Zementhydratation und dem damit verbundenen Anmachwasserverbrauch stellt sich jedoch eine "stark" übersättigte $Ca(OH)_2$ -Lösung ein, weshalb der Gefrierpunkt dieser Lösung noch weiter absinkt. Nach [52] liegt während des Abbindens des Zementes der Gefrierpunkt des Anmachwassers bei $t = -0,4^{\circ}C$. Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis der eigenen Abkühlversuche (siehe Abb. 19) gut überein.
2. Aufgrund der während der Abkühlung des frischen Zementmörtels auf die Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}C$ einsetzenden ersten Zementhydratationsvorgänge steigt infolge des Anmachwasserverbrauches der chemischen Hydratationsreaktionen die ursprüngliche Frostschutzmittelkonzentration im verbleibenden Anmachwasser an, weswegen der Gefrierpunkt des restlichen Anmachwassers absinkt.
3. Im Verlauf der Abkühlung des frischen Zementmörtels auf die Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}C$ entstehen aufgrund des

beginnenden Abbindens des Zementes örtlich bereits mikroskopisch kleine Poren (Gel- und Kapillarporen). Der Gefrierpunkt des in diesen Poren befindlichen Wassers wird infolge des darin herrschenden Kapillardruckes bzw. der wirksamen Grenzflächenkräfte erniedrigt.

Neben diesen chemisch-physikalischen Einflußfaktoren gibt es zwei weitere Einflußfaktoren, die die optimale Frostschutzmittelkonzentration der beiden ausgewählten Frostschutzmittel Methanol und Glycol entscheidend mitbestimmen:

4. Mit der Zunahme der Konzentration eines Frostschutzmittels nehmen die Frost- und die daraus resultierenden Gefügeschäden in der Zementmörtelmatrix ab. Gefügeschäden wirken sich stets negativ auf die erreichbare Mörtelfestigkeit aus, so daß theoretisch mit wachsender Frostschutzmittelkonzentration aufgrund der daraus resultierenden Abnahme der Gefügeschäden die Zementmörtelfestigkeit bis zu einem Grenzwert ansteigen müßte.
5. Mit steigender Frostschutzmittelkonzentration wird jedoch andererseits die erreichbare Zementmörtelfestigkeit abgemindert (siehe Kapitel 4.2.3b).

Die unter Punkt 4 und 5 genannten Einflußfaktoren wirken bei Zunahme der Frostschutzmittelkonzentration gegeneinander und bestimmen somit in gegenseitiger Wechselwirkung die optimale Konzentration des jeweiligen Frostschutzmittels mit.

Vergleicht man die optimalen Konzentrationen von Methanol und Glycol mit den für $t = -5^{\circ}\text{C}$ notwendigen experimentellen Konzentrationen,

Methanol: 4 Gew.-% = 0,47 · 8,5 Gew.-%
Glycol: (6 - 7) Gew.-% = (0,40-0,47) · 15 Gew.-%

so erlaubt die gute Übereinstimmung die Aussage, daß sich all die erläuterten Einflußfaktoren in ihrer Gesamtheit bei jedem der beiden Frostschutzmittel gleich auswirken.

d) Erhärtung auch ohne Frostschutzmittelzusatz möglich

Es überrascht aber auch ein wenig, daß sich in den Abb. 25 und 27 für die Mörtelmischungen ohne Frostschutzmittelzusatz eine gewisse, wenn auch nur geringfügige Erhärtung ergibt. Diese Tatsache kann damit erklärt werden, daß sich während der Abkühlung des frischen Zementmörtels ohne Frostschutzmittelzusatz bis zur Erreichung der Gefrierpunkttemperatur von ca. $-0,5^{\circ}\text{C}$ des Anmachwassers eine gewisse Versteifung des Zementmörtels einstellt, die im Zementmörtel Poren zur Folge hat, will man nicht eine Hydratation als Festkörperreaktion in der gefrorenen Substanz in Erwägung ziehen. In diesen Poren gefriert das Wasser aufgrund des Kapillardruckes erst bei Temperaturen unter -5°C , so daß mit diesem verbleibenden Anmachwasser eine gewisse Zementhydratation möglich ist.

e) Die Werte der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand liegen über denen der im "erwärmten" Zustand

Wie erwartet, liegen sowohl die Biegezugfestigkeiten als auch die Druckfestigkeiten der Festigkeitsprüfungen im "kalten" Zustand stets über den dazugehörigen Festigkeitswerten der Festigkeitsprüfungen im "erwärmten" Zustand.

Diese Tatsache, daß die Festigkeit von erhärtetem Beton mit dessen Abkühlung auf Temperaturen unter Nullgrad Celsius erheblich ansteigt, wurde schon von mehreren Wissenschaftlern untersucht und bestätigt [17][53][54]. Bei ihren Untersuchungen kamen Monfore und Lentz [17] zu dem Ergebnis, daß eine Abkühlung des Betons nicht nur eine Festigkeitszunahme, sondern auch ein Anwachsen des Elastizitätsmoduls zur Folge hat, wobei der Prozentsatz der Steigerung bei sonst gleichen Abkühlbedingungen unmittelbar vom Feuchtigkeitsgehalt des Betons abhängig ist.

Monfore und Lentz [17] kühlten Betonwürfel, die vorher feucht bei Raumtemperatur lagerten, auf -20°C ab und erzielten dadurch eine Steigerung der Betonfestigkeit von 50 - 100 % und eine Steigerung des Elastizitätsmoduls um 25 %. Diese hohen Steigerungsraten sind in erster Linie auf das Gefrieren des Betonporenwassers zurückzuführen, da das Eis im Beton als Bindeglied wirkt und bei äußerer Belastung mitträgt.

Der Beitrag des gefrorenen Betonporenwassers zur Steigerung der Festigkeit und des Elastizitätsmoduls kann jedoch nur bei den bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen geltend gemacht werden, bei denen die Frostschutzmittelkonzentration so niedrig ist, daß die Bildung von Eislinsen im Zementstein nicht ausgeschlossen werden muß.

In Zementmörtelmischungen, deren Frostschutzmittelkonzentration über der für $t = -5^{\circ}\text{C}$ notwendigen experimentellen Frostschutzmittelkonzentration liegt, kann kein Wasser mehr gefrieren, weswegen für diese Zementmörtelprismen die Werte der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand und der im "erwärmten" Zustand gleich sein müßten, was jedoch den Ergebnissen der Abb. 24, 25, 26 und 27 widerspricht.

Zur weiteren Erklärung muß berichtet werden, daß Monfore und Lentz [17] auch bei lufttrockenen Betonen noch deutliche Festigkeitssteigerungen durch Abkühlung erzielten. Selbst die bei 105°C getrockneten Betonwürfel erbrachten nach Abkühlung auf -20°C noch minimale Festigkeitssteigerungen. Diese Ergebnisse müssen so gedeutet werden, daß die Festigkeitssteigerungen von Betonen infolge Abkühlung nicht allein auf das Gefrieren des Betonporenwassers zurückzuführen sind, sondern auch auf die abkühlungsbedingte Veränderung der Kompressibilität und der "Gleitebenenbeweglichkeit" der Zementsteinmatrix. Der Anteil des Zementsteins liegt bei Zementmörtelprismen höher als bei Betonen, weswegen sich bei Zementmörtelprismen eine Abkühlung noch deutlicher auf Festigkeit und Elastizitätsmodul auswirkt.

Der große Unterschied zwischen der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand und der im "erwärmten" Zustand bei den Zementmörtelprismen mit nur geringer Frostschutzmittelkonzentration ist zum einen auf den Beitrag des Eises und zum anderen auf die niedrigere Temperatur des Zementsteingerüstes bei der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand zurückzuführen. Der geringe Festigkeitsabfall bei Zementmörtelprismen mit hoher Frostschutzmittelkonzentration ist dagegen allein in der Erwärmung der Zementmörtelmatrix begründet.

4.2.8 Festigkeitsentwicklung bei einer Lagerungstemperatur t = -5°C

Nach dem Studium der Abhängigkeit der erreichbaren 28-Tage-Festigkeit von der Frostschutzmittelkonzentration konnte dazu übergegangen werden, die Festigkeitsentwicklung von Zementmörtelprismen bei einer Lagerungstemperatur von t = -5°C zu un-

tersuchen. Hierbei sollte ebenfalls zwischen einer Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand und einer im "erwärmten" Zustand unterschieden werden. Um den Versuchsumfang und den zeitlichen Aufwand nicht zu groß werden zu lassen, wurde pro Frostschutzmittel jeweils nur eine Konzentration untersucht. Der Verfasser wählte für die beiden Frostschutzmittel jeweils die Konzentration aus, für die nach Kapitel 4.2.7 eine deutliche Steigerung der 28-Tage-Festigkeit zu erkennen ist. Für Methanol wurde die Konzentration auf 3 % und für Glycol auf 5 % festgelegt. Mit diesen Konzentrationen konnte für die beiden Frostschutzmittel die unterste Grenze des für einen späteren baupraktischen Einsatz möglichen Konzentrationsbereiches untersucht werden.

a) 28-Tage-Festigkeitsentwicklung

Die Abbildungen 28, 29, 30 und 31 zeigen für die Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ den bekannten Verlauf der Zementerhärtung. Obwohl die verwendeten Frostschutzmittelkonzentrationen weit unter den für $t = -5^{\circ}\text{C}$ experimentell notwendigen Konzentrationen liegen und sich nach den Ergebnissen der Abkühlversuche (siehe Kapitel 4.2.6) deutliche Gefriervorgänge in diesen Zementmörtelmischungen einstellen, weisen die Ergebnisse der 28-Tage-Festigkeitsentwicklung bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ den von der Zementerhärtung bei Raumtemperatur her bekannten Verlauf auf. Die in Abb. 28, 29, 30 und 31 dargestellten Festigkeitsergebnisse stimmen mit den Erläuterungen zu Kapitel 4.2.7 überein:

1. Die Werte der Biegezugfestigkeit liegen stets relativ über den entsprechenden Druckfestigkeitswerten.
2. Der Unterschied zwischen der Biegezugfestigkeit und der Druckfestigkeit ist für die Festigkeitsprüfung im "kalten"

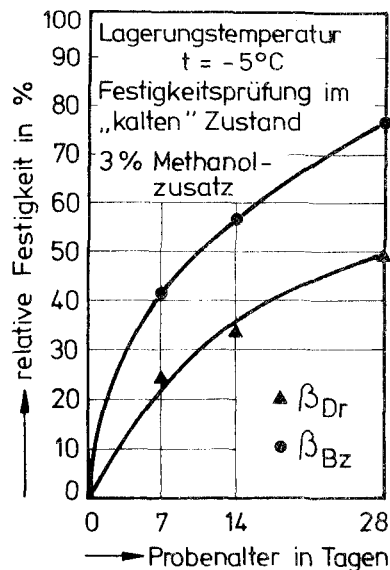


Abb. 28:

28-Tage-Festigkeitsentwicklung
von Zementmörtelprismen mit
3 Gew.-% Methanolzusatz bei ei-
ner Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$
(Festigkeitsprüfung im "kalten"
Zustand)

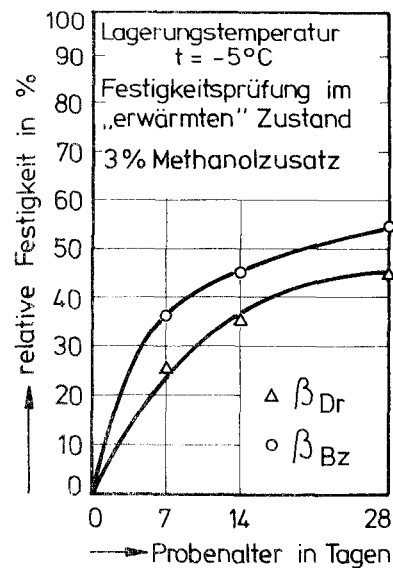


Abb. 29:

28-Tage-Festigkeitsentwicklung
von Zementmörtelprismen mit
3 Gew.-% Methanolzusatz bei ei-
ner Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$
(Festigkeitsprüfung im "erwärmten"
Zustand)

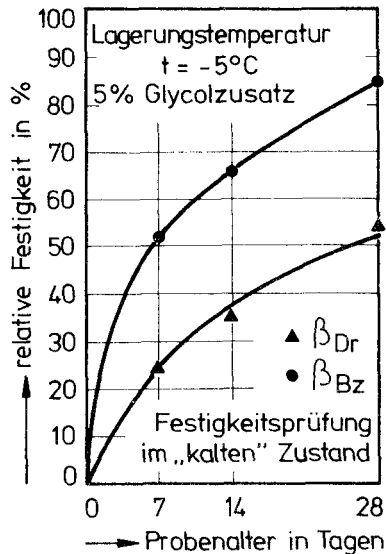


Abb. 30:

28-Tage-Festigkeitsentwicklung
von Zementmörtelprismen mit
5 Gew.-% Glycolzusatz bei ei-
ner Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$
(Festigkeitsprüfung im "kalten"
Zustand)

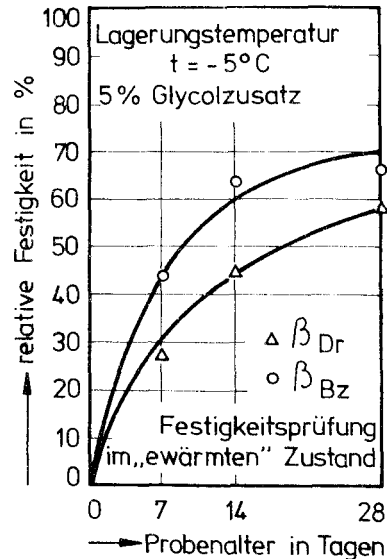


Abb. 31:

28-Tage-Festigkeitsentwicklung
von Zementmörtelprismen mit
5 Gew.-% Glycolzusatz bei ei-
ner Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$
(Festigkeitsprüfung im "erwärmten"
Zustand)

Zustand stärker ausgebildet als für die Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand.

3. Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand liegen stets über den entsprechenden Werten der Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand.

b) 90-Tage-Festigkeitsentwicklung

Zu den Abbildungen 32 und 33 der 90-Tage-Festigkeitsentwicklung ist vorweg zu sagen, daß die in ihnen enthaltenen relativen 28-Tage-Festigkeitswerten weit unter all den anderen bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erreichten relativen 28-Tage-Festigkeitswerten liegen. Da die Versuchsbedingungen die gleichen waren, muß dieser Umstand seine Ursache in der natürlichen Veränderung der Zementeigenschaften während der zu diesem Zeitpunkt bereits langen Lagerung haben.

Die Abbildungen 32 und 33 zeigen noch deutlicher den von der Zementerhärtung bei Raumtemperatur her bekannten Verlauf der Festigkeitsentwicklung. Im Vergleich zur Erhärtung bei Raumtemperatur liegt jedoch bei der Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ der Festigkeitszuwachs infolge Nacherhärtung prozentual höher (siehe Tabelle 7). Andererseits ist das Verhältnis der Zunahme der Druckfestigkeit zum Anwachsen der Biegezugfestigkeit etwa gleich groß.

Bei der Nacherhärtung der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ gelagerten Zementmörtelprismen müssen zwei Faktoren berücksichtigt werden:

1. Im Alter von 28 Tagen ist der Hydratationsgrad eines bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ gelagerten Zementmörtelprismas niedriger als der eines bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ gelagerten Prismas. Aufgrund dieses niedrigeren Hydratationsgrades steht mehr unhydratisierter

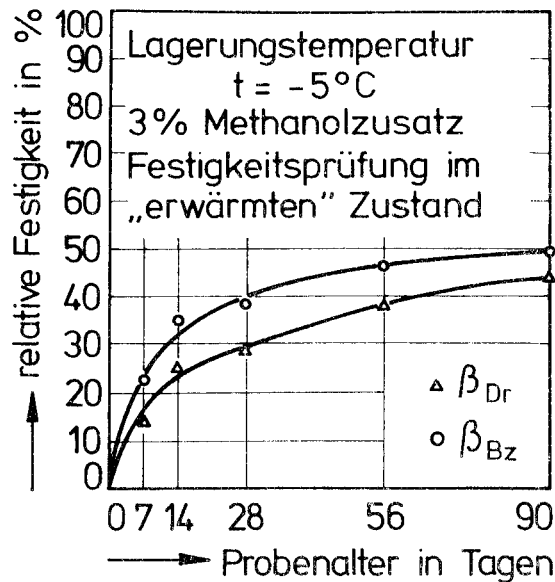


Abb. 32:

90-Tage-Festigkeitsentwicklung von Zementmörtelprismen mit 3 Gew.-% Methanolzusatz bei einer Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ (Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand)

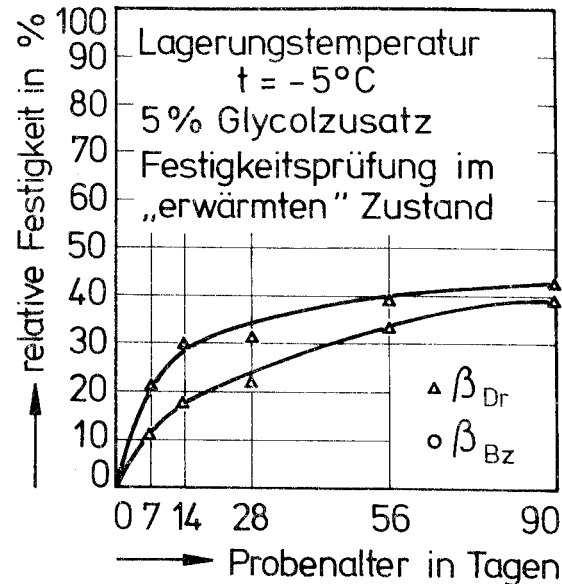


Abb. 33:

90-Tage-Festigkeitsentwicklung von Zementmörtelprismen mit 5 Gew.-% Glycolzusatz bei einer Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ (Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand)

Zement zur Verfügung, was natürlich die Nacherhärtung begünstigt.

2. Infolge des Wasserverbrauchs der chemischen Hydratationsreaktionen nimmt die Frostschutzmittelkonzentration im verbleibenden Anmachwasser zu, was zu einer "zunehmenden Verlangsamung" der Hydratationsreaktionen führt.

Nach dem Ergebnis des in Tabelle 7 durchgeführten Vergleiches kann gesagt werden, daß die Nacherhärtung der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ gelagerten Zementmörtelprismen von deren niedrigerem Hydratationsgrad begünstigt wird.

Tabelle 7: Vergleich der Nacherhärtung der bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ und der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen

	$t = +20^{\circ}\text{C}$		$t = -5^{\circ}\text{C}$			
			3 % Methanol		5 % Glycol	
	1) β_{Dr}	1) β_{Bz}	β_{Dr}	β_{Bz}	β_{Dr}	β_{Bz}
28 Tage	46,84	7,66	13,12	2,95	10,28	3,15
90 Tage	53,68	8,30	20,44	3,80	18,12	4,32
Nacher- ²⁾ härtung in %	14,6	8,4	55,8	28,9	76,3	37,1
Verhältnis ³⁾	1,74		1,93		2,06	

- 1) Druck- und Biegezugfestigkeit in $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$
- 2) Prozentuale Festigkeitssteigerung infolge Nacherhärtung
- 3) Verhältnis der prozentualen Druckfestigkeitssteigerung zur prozentualen Biegezugfestigkeitssteigerung

4.2.9 Einfluß einer "Warmlagerung" ($t = +20^{\circ}\text{C}$) auf Festigkeit und Nacherhärtung der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen

Die bisherigen Festigkeitsuntersuchungen haben deutliche Unterschiede zwischen der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand und der im "erwärmten" Zustand gezeigt. Ein Betonbauteil wird niemals für längere Zeiten "gefroren" bleiben, wenn es sich nicht um ein Gebiet mit Perma-Frost handelt, so daß aus diesem Grunde eine eingehende Untersuchung des Einflusses einer "Warmlagerung" auf Festigkeit und Nacherhärtung der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen notwendig war.

Zu diesem Zwecke wurden Zementmörtelprismen betoniert, die 28 Tage bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärten konnten und danach in $+20^{\circ}\text{C}$ warmen Wasser gelagert wurden. Die Festigkeitsprüfung an diesen Zementmörtelprismen erfolgte einmal im "kalten" Zustand und zum anderen zu verschiedenen Zeiten der "Warmlagerung". Diese Zeiten wurden so gewählt, daß sowohl der kurzfristige Einfluß auf die Festigkeit als auch der langfristige Einfluß der "Warmlagerung" auf die Nacherhärtung der Zementmörtelprismen untersucht werden konnten. Die Versuchsergebnisse sind in den Abbildungen 34, 35, 36, 37 und 38 dargestellt.

a) Festigkeitsabfall bei den "kalten" Zementmörtelprismen infolge Warmlagerung

In den Abb. 34, 35, 36, 37 und 38 zeigt sich bei allen untersuchten Zementmörtelprismen während der Warmlagerung ein Festigkeitsabfall bis hin zu einem Festigkeitsminimum. Dieser Festigkeitsabfall ist für die Prismen ohne Frostschutzmittelzusatz am größten, da sich bei diesen Prismen der Ausfall der mittragenden Wirkung der Eislinsen aufgrund deren hohen Anteils am stärksten auswirkt. Zu Beginn der Warmlagerung sind für den Fe-

stigkeitsabfall der Zementmörtelprismen neben dem Ausfall der mittragenden Wirkung der Eislinsen und der allgemeinen Erwärmung des Zementsteins auch Eigenspannungen aus Temperaturunterschieden zwischen Rand- und Kernbereich der von außen nach innen sich erwärmenden Prismen mitverantwortlich.

Der Zeitpunkt des Minimums ist bei einer Prismenserie für die Druck und Biegezugfestigkeit jeweils annähernd gleich. Der Zeitpunkt des Minimums liegt bei den Zementmörtelprismen ohne Frostschutzmittelzusatz bei ca. 30 Minuten und wächst mit steigender Frostschutzmittelkonzentration an. Für die Prismen

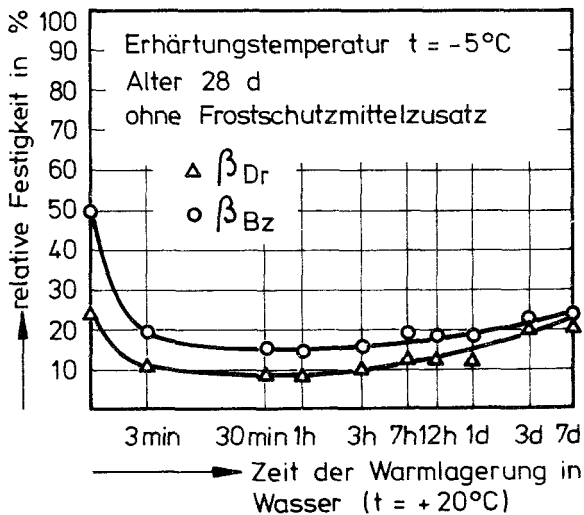


Abb. 34: Einfluß einer "Warmlagerung ($t = +20^{\circ}\text{C}$)" auf Festigkeit und Nacherhärtung von bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ ohne Frostschutzmittelzusatz erhärteten Zementmörtelprismen (Alter 28 Tage)

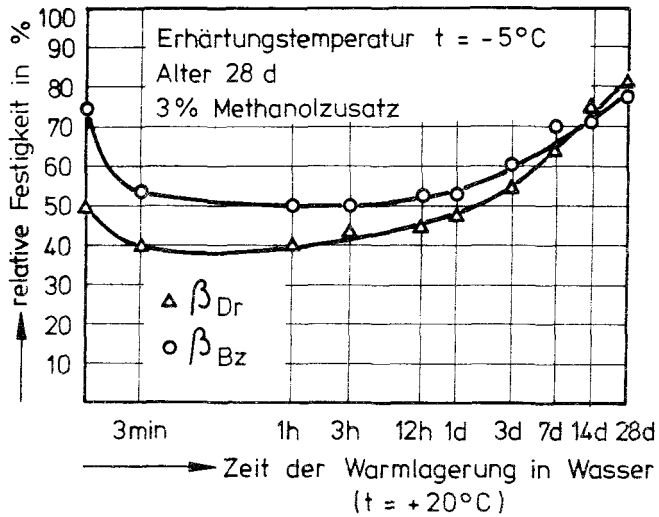


Abb. 35

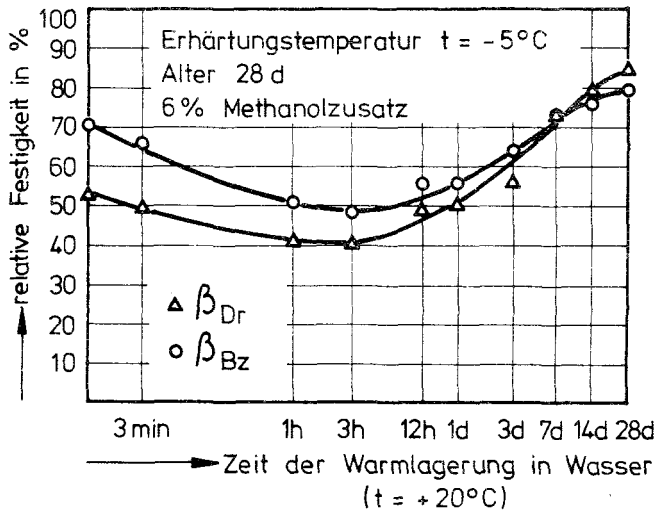


Abb. 36

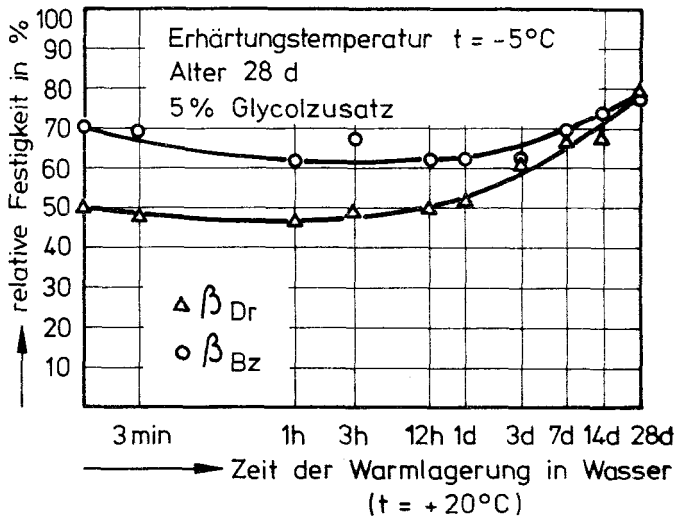


Abb. 37

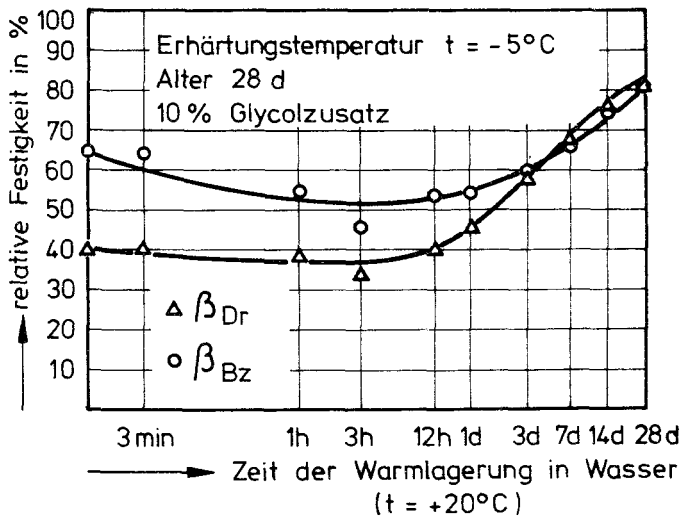


Abb. 38

mit 6 % Methanol- bzw. 10 % Glycolzusatz liegt der Zeitpunkt des Festigkeitsminimums übereinstimmend bei ca. 3 Stunden. Diese Verschiebung des Zeitpunktes des Festigkeitsminimums mit der Frostschutzmittelkonzentration kann wie folgt erklärt werden: Der Ausfall der mittragenden Wirkung einer Eislinse im Mörtelgerüst tritt ein, wenn die Eislinse an ihrer Oberfläche angetaut ist und somit keinen Verbund mehr mit dem umgebenden Zementstein besitzt. Nach Kapitel 4.2.10a nimmt mit der Frostschutzmittelkonzentration die Größe der Eislinsen ab, was jedoch gleichzeitig bedeutet, daß die spezifische Oberfläche der Eislinsen ansteigt. Dieses Ansteigen der spezifischen Oberfläche der Eislinsen bedingt für das Antauen der gesamten Eislinsenoberfläche eine relativ höhere Wärmezufuhr und damit auch eine längere Zeit. Parallel zu diesem mit der Abnahme der Eislinsendurchmesser sich verstärkendem Verzögerungseffekt muß man berücksichtigen, daß - bei sonst gleichem Auftaupgrad - der Ausfall großer Eislinsen zu einem höheren Festigkeitsabfall führt.

Während des Festigkeitsabfalles der "kalten" Prismen infolge Warmlagerung liegen die Werte der Biegezugfestigkeit stets relativ über den entsprechenden Werten der Druckfestigkeit, was eine weitere Bestätigung dafür ist, daß aufgrund der thermodynamisch günstigeren Bedingungen die Zementsteinzugfestigkeit gegenüber der Zementsteindruckfestigkeit bei der Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ begünstigt wird (siehe Kapitel 4.2.7).

b) "Selbsteilung" von Frostschäden

Nach dem Erreichen des Festigkeitsminimums stellt sich in den Abbildungen 34, 35, 36, 37 und 38 trotz der infolge Warmlagerung beschleunigten Hydratation bei keinem der untersuchten Zementmörtelprismen sofort eine spürbare Nacherhärtung der Prismen ein. Dieser Umstand muß so gedeutet werden, daß sich in dieser Phase der Warmlagerung eine "Selbsteilung" der in den Zementmörtelprismen vorhandenen Frostschäden vollzieht, was an-

hand von Mörtelschliffen mikroskopisch untersucht und nachgewiesen wurde (siehe Kapitel 4.2.10a).

c) Nacherhärtung

Das Ende der "Selbtheilung" von Frostschäden kündigt sich in einem deutlichen Anstieg der Biegezug- und Druckfestigkeit an. Im Verlauf dieser Nacherhärtung nähern sich die Kurven der Biegezugfestigkeit und Druckfestigkeit immer mehr an, bis in den Abb. 35, 36, 37 und 38 der Verlauf der Druckfestigkeit den der Biegezugfestigkeit übersteigt, was ein Zeichen dafür ist, daß die Frostschäden, die während der "Selbtheilungsphase" nicht geheilt werden konnten, die Zementsteinzugfestigkeit mehr beeinträchtigen als die Zementsteindruckfestigkeit.

Der Kreuzungspunkt von Biegezug- und Druckfestigkeit liegt mit steigender Frostschutzmittelkonzentration zeitlich früher. Diese Tatsache besagt, daß bei den Zementmörtelprismen mit höherer Frostschutzmittelkonzentration die "Selbtheilung" von Frostschäden schneller abgeschlossen ist, was die weitere Entwicklung der Druckfestigkeit infolge Nacherhärtung begünstigt.

Die sich infolge Nacherhärtung einstellenden Festigkeitswerte liegen in den Abb. 35, 36, 37 und 38 etwa in der gleichen Größenordnung und betragen nach 28 Tagen Warmlagerung ca. 80 % der entsprechenden 28-Tage-Festigkeit bei Raumtemperatur.

d) Gesamtbetrachtung

Von Beginn der Warmlagerung an überlagern sich bei den Zementmörtelprismen mehrere Vorgänge:

1. Temperaturdehnung infolge Erwärmung, da man davon ausgehen kann, daß der sich in einem Prisma beim Übergang des Eises in Wasser einstellende Volumenfehlbetrag durch das bei Wasserlagerung eindringende Wasser ausgeglichen wird.
2. Ausfall mittragender "Eisbereiche" im Prisma.
3. Schrumpfung infolge beschleunigter Zementhydratation.
4. Zunehmende Verfestigung der Prismen durch Nacherhärtung.

In der ersten Phase der Warmlagerung bis zum Zeitpunkt des Festigkeitsminimums überwiegt der Einfluß des Festigkeitsabfalls, während danach die infolge Warmlagerung beschleunigte Hydratation zum Tragen kommt und sich nach der "Selbstheilung" von Frostschäden in einer deutlichen Nacherhärtung der Prismen bemerkbar macht.

4.2.10 Mörtelstruktur

Für die Beurteilung einer möglichen baupraktischen Anwendung der ausgewählten Frostschutzmittel Methanol und Glycol ist neben den Festigkeitseigenschaften der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen auch deren Mörtelstruktur von großer Bedeutung. Zu diesem Zwecke wurden mit den bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, wobei das Hauptinteresse der Porosität und den eventuellen frostbedingten Gefügeveränderungen dieser Prismen galt.

a) Schliffe (Mikroskopaufnahmen)

Zur eingehenden Untersuchung von Frost- bzw. Gefügeschäden der

bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen wurden von diesen Prismen Anschliffe angefertigt, welche zur Verdeutlichung der Frostrisse grün imprägniert wurden. Diese so präparierten Schliffe konnten dann unter dem Mikroskop untersucht und fotografiert werden. Auf diese Weise war es möglich, das sich bei der Erhärtungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ einstellende Zementmörtelgefüge eindrucksvoll darzustellen.

In der ersten Versuchsreihe dieser Mikroskopaufnahmen wurde die Abhängigkeit von Größe und Anzahl der Frostschäden von der Frostschutzmittelkonzentration untersucht. Zu Vergleichszwecken wurde ein Anschliff von einem bei Raumtemperatur erhärteten Zementmörtelprisma hergestellt (siehe Bild 1). Die bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen waren jeweils 28 Tage alt und unterschieden sich nur in Frostschutzmittelart und -konzentration. Die Anschliffe bzw. Mikroskopaufnahmen dieser Zementmörtelprismen zeigen die Bilder 2 - 9.

Das Bild 1 zeigt das bekannte Mörtelgerüst eines bei Raumtemperatur erhärteten Zementmörtelprismas mit den in ihm enthaltenen Luftporen verschiedenen Durchmessers.

Die Bilder 2 - 5 für Methanol als Frostschutzmittel sowie die Bilder 6 - 9 für Glycol als Frostschutzmittel lassen eindeutig erkennen, daß mit zunehmender Frostschutzmittelkonzentration Größe und Anzahl der Frostrisse im Mörtelgerüst abnehmen. Die Frostrisse sind durchwegs gerichtet, was sich aus den im Verlauf der Abkühlphase fortschreitenden Isothermen ergibt.

Es mußte jedoch festgestellt werden, daß in den Konzentrationsbereichen, in denen nach den Ergebnissen der 28-Tage-Festigkeitsen jeweils der optimale Frostschutzmittelgehalt liegt, noch deutliche Frostrisse auftreten (siehe Bild 4 und 8). Die Zementmörtelprismen, die einen Frostschutzmittelzusatz über der für

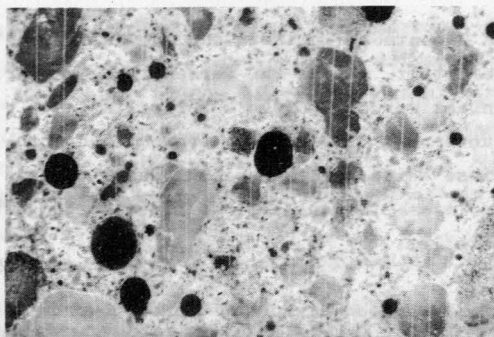


Bild 1

$t = + 20^{\circ}\text{C}$

Alter 28 d

9,5 : 1

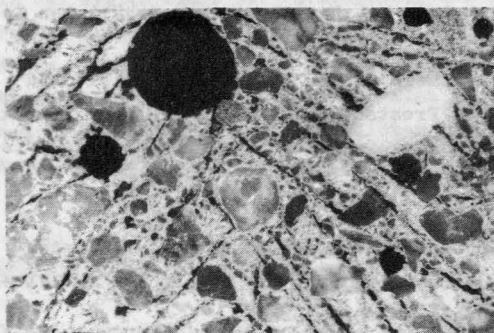


Bild 2

$t = - 5^{\circ}\text{C}$

Alter 28 d

1 % Methanolzusatz

9,5 : 1

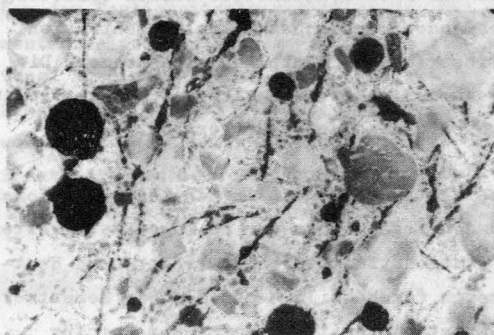


Bild 3

$t = - 5^{\circ}\text{C}$

Alter 28 d

3 % Methanolzusatz

9,5 : 1

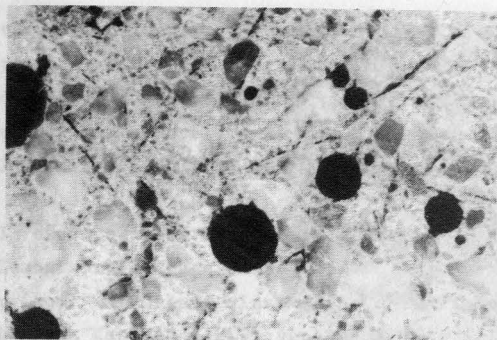


Bild 4

$t = - 5^{\circ}\text{C}$

Alter 28 d

6 % Methanolzusatz

9,5 : 1

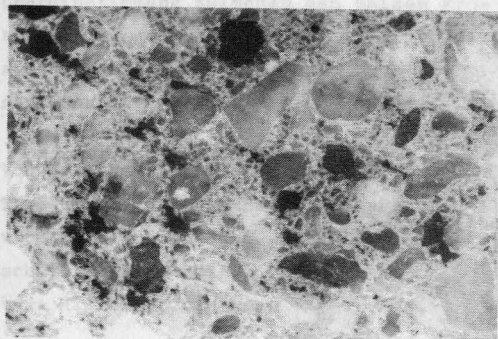


Bild 5

$t = - 5^{\circ}\text{C}$

Alter 28 d

12 % Methanolzusatz

9,5 : 1

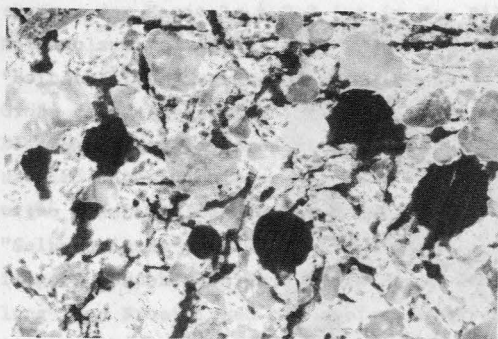


Bild 6

$t = - 5^{\circ}\text{C}$

Alter 28 d

1 % Glycolzusatz

9,5 : 1

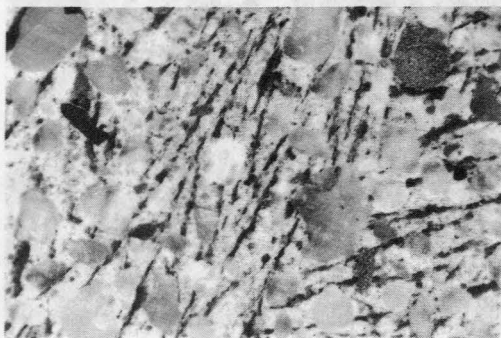


Bild 7

$t = - 5^{\circ}\text{C}$

Alter 28 d

5 % Glycolzusatz

9,5 : 1

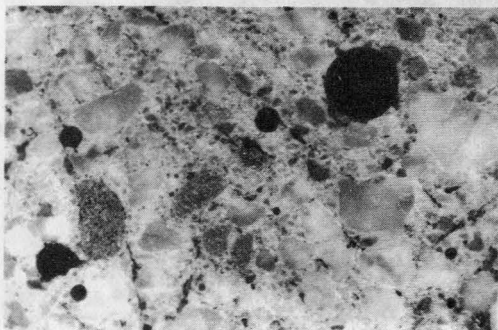


Bild 8

$t = - 5^{\circ}\text{C}$

Alter 28 d

10 % Glycolzusatz

9,5 : 1

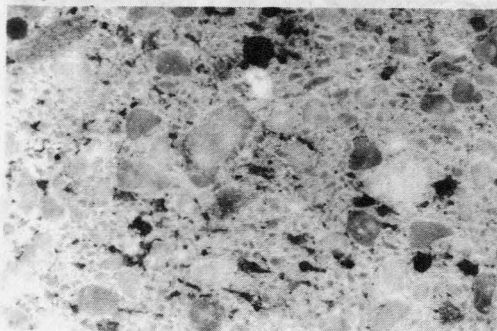


Bild 9

$t = - 5^{\circ}\text{C}$

Alter 28 d

17 % Glycolzusatz

9,5 : 1

$t = -5^{\circ}\text{C}$ notwendigen experimentellen Frostschutzmittelkonzentration aufweisen, zeigen lediglich Spuren von Gefügeschäden, die allerdings berücksichtigt man die geringe Festigkeit dieser Proben - auch vom Säge- und Schleifvorgang bei der Herstellung dieser Schliffe herrühren könnten.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde untersucht, wie sich das Zementmörtelgefüge eines bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismas im Verlauf einer daran anschließenden Warmlagerung (siehe auch Kapitel 4.2.9) verändert. Die in der ersten Versuchsreihe durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen haben eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Frostschutzmitteln Methanol und Glycol gebracht, so daß aus diesem Grunde die zweite Versuchsreihe auf das Frostschutzmittel Methanol beschränkt werden konnte.

Von Zementmörtelprismen mit 3 % bzw. 6 % Methanolzusatz, die 28 Tage bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten und anschließend verschieden lang warm gelagert wurden, wurden wiederum grün imprägnierte Anschliffe angefertigt. Die Bilder 10 - 14 zeigen die Anschliffe bzw. Mikroskopaufnahmen dieser Zementmörtelprismen.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Festigkeitsuntersuchungen des Kapitels 4.2.9 ist in den Bildern 10 - 12 (für 3 % Methanolzusatz) und 13 - 14 (für 6 % Methanolzusatz) eine "Selbsteheilung" von Frostrissen zu beobachten, d.h., Anzahl und Größe der Gefügeschäden nehmen ab.

Die Zementmörtelprismen mit 3 % Methanolzusatz weisen auch noch nach 28 Tagen Warmlagerung Risse auf, wohingegen bei den Prismen mit 6 % Methanolzusatz schon nach 14 Tagen Warmlagerung eine "Selbsteheilung" von Gefügeschäden zu erkennen ist. Daraus muß gefolgert werden, daß Umfang und Geschwindigkeit der "Selbsteheilung" von Frostrissen mit steigender Frostschutzmittelkonzentration zunehmen.

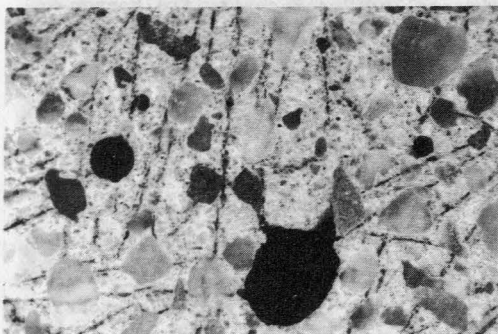


Bild 10

3 % Methanolzusatz

28 d bei $t = -5^{\circ}\text{C}$
erhärtet

1 d Warmlagerung

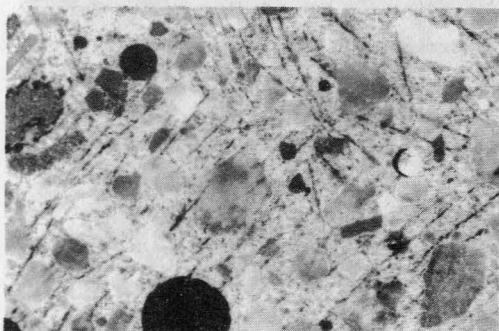


Bild 11

3 % Methanolzusatz

28 d bei $t = -5^{\circ}\text{C}$
erhärtet

3 d Warmlagerung

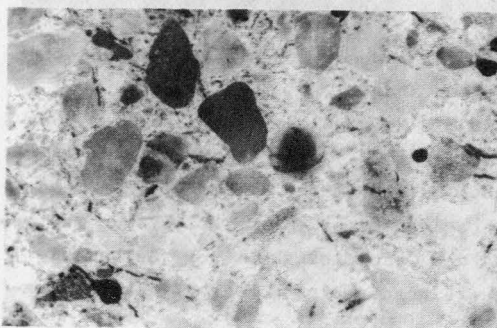


Bild 12

3 % Methanolzusatz

28 d bei $t = -5^{\circ}\text{C}$
erhärtet

28 d Warmlagerung

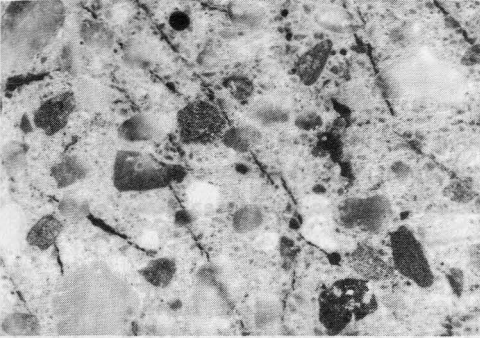


Bild 13

6 % Methanolzusatz
28 d bei $t = -5^{\circ}\text{C}$
erhärtet
1 d Warmlagerung

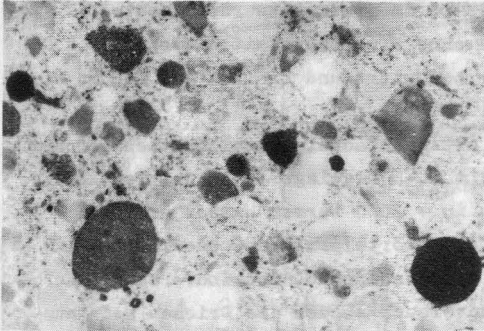


Bild 14

6 % Methanolzusatz
28 d bei $t = -5^{\circ}\text{C}$
erhärtet
14 d Warmlagerung

b) Schwindversuche

Das Schwindverhalten eines Betonbauteils zählt mit zu dessen wichtigsten baustofflichen Eigenschaften. Aus diesem Grunde mußte der Verfasser auch das Schwindverhalten der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten und dann bei Raumtemperatur erwärmten Zementmörtelprismen untersuchen.

Für die Schwindversuche wurden Zementmörtelprismen mit an den Stirnseiten einbetonierten Prüfstiften hergestellt, so daß mit einer Meßuhr die Schwindverkürzung der Zementmörtelprismen mit einer Genauigkeit von $1/100$ mm gemessen werden konnte.

Eine Prismenserie wurde ohne Frostschutzmittelzusatz nach DIN 1164 bei Raumtemperatur betoniert und bis zum 14. Tag in Wasser ($t = +20^{\circ}\text{C}$) gelagert.

Die andere Serie wurde mit Frostschutzmittelzusätzen betoniert und bis zum 14. Tag bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ gelagert. Am 14. Tag wurden diese Prismen 3 Stunden in $+20^{\circ}\text{C}$ warmen Wasser erwärmt.

An den 14 Tagen alten Zementmörtelprismen wurde im Anschluß an die Wasserlagerung die Nullmessung des Schwindversuches durchgeführt. Für den Schwindversuch wurden die Prismen bei Raumtemperatur in einem Exsiccator über einer gesättigten Pottaschelösung gelagert. Die rel. Luftfeuchtigkeit über einer gesättigten Pottaschelösung beträgt ca. 50 %. Die Schwindmessungen wurden bis zu einer Dauer von 70 Tagen durchgeführt und sind in den Abb. 39 und 40 dargestellt, wobei ein Kurvenpunkt dem Mittelwert der Schwindmessungen an 3 Zementmörtelprismen entspricht.

Die Abb. 39 und 40 zeigen für die bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen ein gegenüber den bei Raumtemperatur erhärteten Prismen 50 - 100 % höheres Schwindmaß. Eine direkte Abhängigkeit der Schwindverkürzung von der Frostschutzmittelkon-

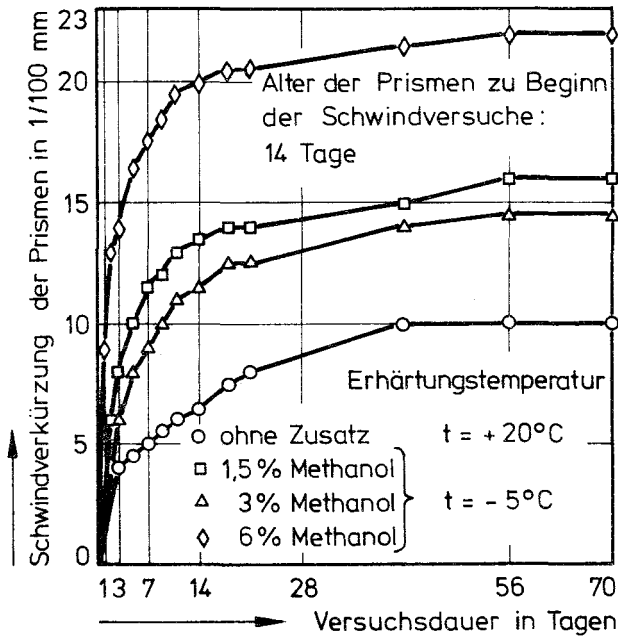


Abb. 39: Schwindverhalten der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ unter Methanolzusatz erhärteten Zementmörtelprismen

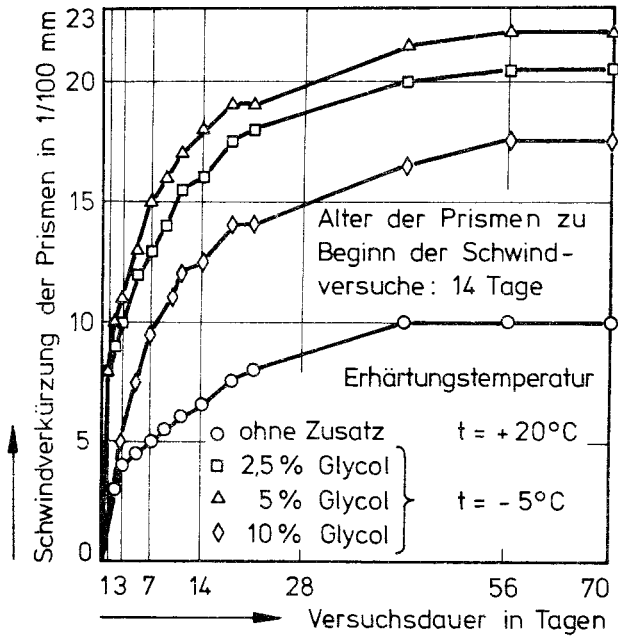


Abb. 40: Schwindverhalten der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ unter Glycolzusatz erhärteten Zementmörtelprismen

zentration ist in den Abbildungen jedoch nicht erkennbar. Alle Prismenserien weisen übereinstimmend einen ähnlichen Schwindverlauf auf: Der größte Teil der Schwindverkürzung stellt sich in den ersten 14 Tagen ein, und ab einer Versuchsdauer von 56 Tagen zeichnet sich ein Endschwindmaß ab. Die Volumenverkleinerung der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen infolge Nacherhärtung während der Schwindlagerung kann vernachlässigt werden.

Das verstärkte Schwinden der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen hat seine Ursache in der höheren Porosität dieser Prismen, für die es drei Gründe gibt:

1. niedrigerer Hydratationsgrad,
2. erhöhte Flüssigkeitsmenge infolge Frostschutzmittelzusatz, also weiter erhöhte Kapillarporosität,
3. Frostrisse im Zementmörtel.

c) Karbonatisierung

Für den baupraktischen Einsatz eines Betons im Stahlbetonbau ist das Karbonatisierungsverhalten des Betons von großer Bedeutung, da von der Geschwindigkeit des Fortschrittes der Karbonatisierungsfront der zeitliche Korrosionsschutz der einliegenden Bewehrung abhängt. Die Karbonatisierung eines Betons wird in erster Linie von dessen Porosität beeinflusst, so daß der Karbonatisierungsfortschritt bei sonst gleichen Bedingungen Rückschlüsse auf die Porosität des Betons zuläßt.

Für die Untersuchung des Karbonatisierungsverhaltens der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen wurden Prismen mit 1,5 %, 3 % oder 6 % Methanolzusatz und mit 2,5 %, 5 % oder 10 % Glycolzusatz hergestellt, welche 28 Tage bei der Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärten konnten. Am 28. Tage wurden diese Prismen 3 Stunden in $+20^{\circ}\text{C}$ warmen Wasser erwärmt und anschließend 6 Monate bei Raumtemperatur im Labor gelagert. Es wurden keine Lagerungsbedingungen mit erhöhter CO_2 -Konzentration gewählt, um eindeutig den Vergleich mit der Praxis führen zu können. Zum Vergleich wurden Zementmörtelprismen nach DIN 1164 hergestellt, die bis zum 28. Tag in $+20^{\circ}\text{C}$ warmen Wasser und anschließend ebenfalls 6 Monate bei Raumtemperatur im Labor gelagert wurden.

Nach 6 Monaten freier Luftlagerung wurde mittels einer 0,1 % alkoholischen Phenolphthaleinlösung an den Bruchhälften der Zementmörtelprismen der Karbonatisierungsfortschritt bestimmt. Das Ergebnis dieser Karbonatisierungsversuche ist den Bildern 15 und 16 zu entnehmen (Karbonatisierungsgrenze = durchgezogene schwarze Linie).

Die Bilder 15 und 16 zeigen deutlich, daß die bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen eine wesentlich schnellere Karbonatisierung erfahren. Dieser schnellere Karbonatisierungsfortschritt wird von folgenden Faktoren verursacht bzw. beeinflusst:

1. Aufgrund des niedrigeren Hydratationsgrades besitzen die bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Prismen zu Beginn der Luftlagerung eine höhere Kapillarporosität, die sich jedoch infolge Nacherhärtung verringert.
2. Mit steigender Frostschutzmittelkonzentration nehmen Zahl und Größe der Frostrisse, die die Karbonatisierung begünstigen, ab.

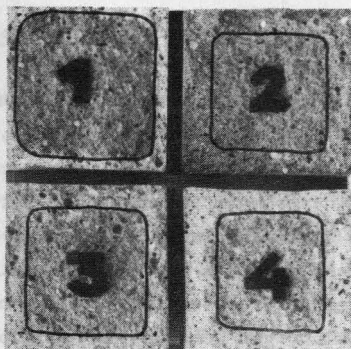


Bild 15

Karbonatisierungsgrenzen
in Zementmörtelprismen
nach 6 Monaten Luftlage-
rung (Alter zu Beginn der
Luftlagerung 28 Tage)

- 1 $t = +20^{\circ}\text{C}$
- 2 $t = -5^{\circ}\text{C}/1,5\% \text{ Methanol}$
- 3 $t = -5^{\circ}\text{C}/3 \% \text{ Methanol}$
- 4 $t = -5^{\circ}\text{C}/6 \% \text{ Methanol}$

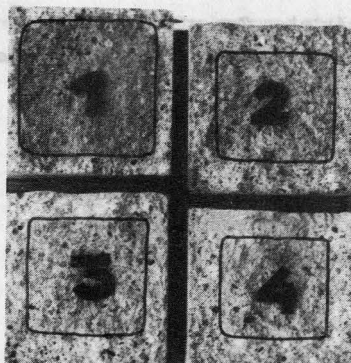


Bild 16

Karbonatisierungsgrenzen
in Zementmörtelprismen
nach 6 Monaten Luftlage-
rung (Alter zu Beginn der
Luftlagerung 28 Tage)

- 1 $t = +20^{\circ}\text{C}$
- 2 $t = -5^{\circ}\text{C}/2,5\% \text{ Glycol}$
- 3 $t = -5^{\circ}\text{C}/5 \% \text{ Glycol}$
- 4 $t = -5^{\circ}\text{C}/10\% \text{ Glycol}$

3. Mit steigender Frostschutzmittelkonzentration nimmt jedoch, aufgrund der erhöhten Flüssigkeitsmenge, die Kapillarporosität der Prismen zu, was nach [55] zu einer schnelleren Karbonatisierung führt.
4. Mit steigender Frostschutzmittelkonzentration nimmt die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration in der Porenflüssigkeit ab, was den CO_2 -Fortschritt fördern dürfte.

In den Bildern 15 und 16 nimmt die Karbonatisierungstiefe der Prismen ab 3 % Methanol- bzw. 5 % Glycolzusatz mit steigender Frostschutzmittelkonzentration nicht merklich zu, was darauf zurückzuführen ist, daß mit steigender Frostschutzmittelkonzentration zunächst - wegen der gegenläufigen Tendenz bei Kapillarporen und Frostrissen - der für den Karbonatisierungsfortschritt wesentliche Gesamthohlraumquerschnitt der offenen Porosität im Großen und Ganzen erhalten bleibt.

Die Karbonatisierungsversuche haben ergeben, daß nach 6 Monaten Luftlagerung die bei $t = -5^\circ\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen eine zwei- bis viermal so große Karbonatisierungstiefe wie die bei Raumtemperatur erhärteten Zementmörtelprismen besitzen.

4.2.11 Auswertung und Deutung

In den nachfolgenden beiden Kapiteln sollen die mit den bis jetzt durchgeführten Zementmörtelversuchen erzielten Ergebnisse im Zusammenhang dargestellt und gedeutet werden. Diese Form der Auswertung und Deutung der eigenen Versuchsergebnisse wurde aus dem Grunde gewählt, daß erst die logische Ein- bzw. Zuordnung und die Aneinanderreihung der vielen Einzelergebnisse eine Beurteilung der betontechnologischen Eignung und

chemisch-physikalischen Wirkung der ausgewählten Frostschutzmittel Methanol und Glycol ermöglicht.

a) Zementmörtelversuche bei Raumtemperatur und $t = +5^{\circ}\text{C}$

Eine umfassende Deutung der zahlreichen Teilergebnisse dieser Zementmörtelversuche (Einfluß auf 28-Tage-Festigkeit, Erstarrungsverhalten und Zementmörtelausbreitmaß) ist aufgrund der vielen chemisch-physikalischen Einflußfaktoren komplex und schwierig, weswegen es mir nur möglich ist, ein "Skelett" für die Analysen und Erklärungen zu entwickeln.

Studiert man die Fachliteratur hinsichtlich der Wirkung von Betonzusatzmitteln [23] und [56] bis [71], so fällt auf, daß die erzielten Versuchsergebnisse und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Einflüsse der verschiedenen Betonzusatzmitteln (wie z.B. Triäthanolamine, Lignosulfonate, Glucose, Melaminharze, Zucker, NaCl , CaCl_2 usw.) auf das Fließverhalten, die Erstarrung und die Erhärtung von Zementmörteln z.T. voneinander abweichen. Dies liegt u.a. daran, daß

- die verwendeten Zemente unterschiedliche chemische Zusammensetzungen aufwiesen [59] [60] [63],
- die eingesetzten Betonzusatzmittel chemisch nicht völlig gleich waren (so gibt es z.B. Ligninsulfonate mit und ohne Zuckergehalt [61],
- es nicht unerheblich ist, in welcher Weise das Betonzusatzmittel dem Zementmörtel bzw. Beton zugegeben wird [63].

Beschränkt man sich in der weiteren Betrachtung auf organische Zusatzmittel, so besitzt die Adsorbierbarkeit von organischen Molekülen auf den unhydratisierten Klinkermineralien und /oder den Hydratationsprodukten für die Erklärung des Wirkungsmechanismus von organischen Zusatzmitteln eine überragende Bedeutung [56] [58] [60] [61] [64] [65] [67] [68] . Ramachandran und Feldmann [68] gehen sogar soweit, daß sie für die Erklärung des Wirkungsmechanismus von organischen Zusatzmitteln vorschlagen und empfehlen, anstatt von einer Adsorption von einem "Verbrauch" (engl. consumption) organischer Moleküle zu sprechen, da sie festgestellt und nachgewiesen haben, daß organische Moleküle auch in Hydratationsprodukten eingelagert werden, was deren Wachstum und geometrische Form beeinflußt.

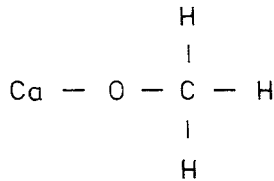
Kriterium für die Adsorbierbarkeit eines organischen Moleküls in Zementmörtel ist die chemische Struktur des betreffenden organischen Moleküls. Young [56] weist nachdrücklich auf die Bedeutung des Chelat-Effektes für die Adsorbierbarkeit eines organischen Moleküls hin. Der Chelat-Effekt besagt, daß bei chemisch ähnlichen Gruppierungen insbesondere die Ringverbindungen eine hohe Stabilität aufweisen, wobei das Stabilitätsmaximum bei fünfgliedrigen Ringverbindungen vorliegt [72] .

Betrachtet man die chemische Struktur der untersuchten Frostschutzmittel Methanol und Glycol, so erkennt man, daß bei Glycol der Chelat-Effekt besonders ausgeprägt (siehe Calcium-Glycolat) und bei Methanol der Chelat-Effekt nicht gegeben ist (siehe Calcium-Methylat).

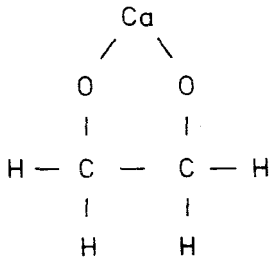
Diese Erkenntnis in bezug auf die chemische Struktur der untersuchten Frostschutzmittel Methanol und Glycol führt in Verbindung mit dem derzeitigen Kenntnisstand über den Wirkungsmechanismus von organischen Zusatzmitteln zu der Aussage, daß Glycol verstärkt, aber Methanol nur in geringem Umfang - wenn über-

haupt -, auf den Klinkermineralien und/oder den Hydratationsprodukten adsorbiert werden kann.

Calcium - Methylat



Calcium - Glycolat



Auf diese Aussage hin über die Adsorption der untersuchten Frostschutzmittel in Zementmörtel stellt sich sofort die Frage, welche Auswirkung die Adsorption von Frostschutzmolekülen auf die eigentliche Frostschutzmittelwirkung (= Gefrierpunktserniedrigung) hat. Die Moleküle eines Frostschutzmittels bewirken nur so lange eine Gefrierpunktserniedrigung, so lange sie im Anmachwasser gelöst und nicht adsorbiert sind. Aus diesem Grunde soll nachfolgend überschlägig ermittelt werden, wieviele Gramm Glycol oder Methanol im Zuge der Ausbildung einer monomolekularen Schicht auf den unhydratisierten Zementpartikeln einer Zementmörtelmischung nach DIN 1164 (siehe auch Kapitel 4.2.1) unter Vernachlässigung der Oberfläche des Sandanteils maximal adsorbiert werden können:

Mit Hilfe der Molekularmasse und Dichte von Methanol und Glycol (siehe Tabelle 3), einer angenommenen spezifischen Oberfläche des verwendeten PZ 350 F von $O_{Sp} = 3500 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und der Loschmidt-Zahl errechnet sich, daß auf den unhydratisierten Zementpartikeln einer Zementmörtelmischung nach DIN 1164 unter den genannten Voraussetzungen maximal ca. $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ Methanol oder ca. $7,8 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ Glycol adsorbiert werden können.

Diese überschlägige Rechnung zeigt, daß eine Adsorption bei der Betrachtung der gefrierpunktserniedrigenden Wirkung von Methanol und Glycol vernachlässigt werden kann.

Eine Deutung der Ergebnisse der eigenen Erstarrungsversuche mit Methanol- und Glycolzusätzen (siehe Kapitel 4.2.4) ist mit den zu Beginn dieses Kapitels geschaffenen Grundlagen möglich. Verschiedene Wissenschaftler haben nachgewiesen, daß bestimmte organische Zusatzmittel bzw. Substanzen, wie z.B. Zucker [56], Glucose [59], handelsübliche Ligninsulfonate [61] und Triäthanolamine [64] erstarrungsbeschleunigend wirken. Diese Tatsache wird von den betreffenden Wissenschaftlern übereinstimmend dahingehend erklärt, daß durch die Adsorption von organischen Molekülen auf C_3A -Klinkermineralien die Ettringitbildung und die Umwandlung der metastabilen hexagonalen Aluminathydratphasen C_4AH_x und C_2AH_x in die stabilen kubischen Aluminathydratphasen C_3AH_6 beschleunigt wird. Glycol kann, wie schon erläutert, in verstärktem Umfang auf Zementpartikeln adsorbiert werden, woraus sich in Parallelität zu Zucker [56], Glucose [59], Ligninsulfonat [61] und Triäthanolamin [64] seine hohe erstarrungsbeschleunigende Wirkung erklärt. Die Erstarrungsversuche mit verschiedenen Glycolkonzentrationen weisen in Verbindung mit der überschlägigen Berechnung der maximal adsorbierbaren Menge Glycol auf ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen adsorbierten und nicht adsorbierten Glycolmolekülen hin, da ohne Vorhandensein eines Adsorptionsgleichgewichtes sich die maximale erstarrungsbeschleunigende Wirkung schon bei sehr kleinen

Glycolkonzentrationen einstellen müßte, aber bei den Erstarrungsversuchen die erstarrungsbeschleunigende Wirkung selbst bei relativ hohen Glycolkonzentrationen noch zugenommen hat.

Die erstarrungsverzögernde Wirkung von Methanolzusätzen dürfte aufgrund der Tatsache, daß Methanol infolge seiner chemischen Struktur nicht oder nur in vernachlässigbarem Umfang auf Zementpartikeln adsorbiert werden kann und somit "vollständig" im Anmachwasser gelöst bleibt, alleinig auf die Erhöhung der Flüssigkeitsmenge des Zementmörtels zurückzuführen sein.

Die zur Erklärung der Ergebnisse der durchgeführten Erstarrungsversuche erläuterten chemisch-physikalischen Vorgänge sind auch sehr gut zur Deutung der in Kapitel 4.2.3b untersuchten Abhängigkeit der 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration bei Raumtemperatur geeignet.

Berücksichtigt man die unterschiedlichen Dichten von Methanol und Glycol, so ist in Abb. 5 der Abfall der Zementmörteldruckfestigkeit bei Methanolzugabe noch immer höher als der Abfall der Zementmörteldruckfestigkeit bei Glycolzugabe in Abb. 7. Young et al. [65] weisen im Zusammenhang mit der Adsorption und Einlagerung von organischen Molekülen bei der Zementhydratation darauf hin, daß organische Moleküle die Morphologie der C-S-H-Fasern und insbesondere die an deren Enden verändern können, was nach [65] die Porosität des Gels verändern und die Festigkeit des Zementsteins erhöhen kann. Überträgt man diese Feststellung von [65] auf Glycol, so kann durch die Einlagerung und den Einbau von Glycolmolekülen in die C-S-H-Fasern makroskopisch die Festigkeit des Zementsteins anwachsen, was auch die Versuche von [73][74] mit Polyäthylenglycol gezeigt haben.

Während ein Zusatz des Frostschutzmittels Glycol die Druck- und Biegezugfestigkeit im gleichen Umfang beeinflußt (siehe Abb. 7 und 8), wird bei Zugabe von Methanol die Biegezugfe-

stigkeit weniger beeinträchtigt als die Druckfestigkeit (siehe Abb. 5 und 6). Zur Erklärung dieses Unterschiedes müssen die Lagerungsbedingungen der Prismen herangezogen werden.

Diese bei Raumtemperatur gelagerten Prismen wurden nach einem Tag ausgeschalt und anschließend bis zum 28. Tag in einem Wasserbecken bei $+20^{\circ}\text{C}$ gelagert. Im Verlauf dieser Wasserlagerung können aufgrund des unendlich großen Methanolkonzentrationsgefälles zwischen dem Porenwasser der Prismen und dem umgebenden Wasser des Beckens Methanolmoleküle aus dem Randbereich der Prismen herausgelöst werden. Zwischen dem Randbereich und dem Kern eines Prismas besteht zu Beginn der Wasserlagerung kein und im Verlauf der Erniedrigung der Methanolkonzentration im Randbereich nur ein geringes Methanolkonzentrationsgefälle, so daß dieser "Verdünnungseffekt" nur im Randbereich der Prismen wirksam wird. Diese Erscheinung wird durch die unbeschränkte Wasserlöslichkeit von Methanol (siehe Tabelle 3) ermöglicht und sehr begünstigt. Andererseits wächst mit fortschreitender Zementhydratation aufgrund des damit verbundenen Wasserverbrauchs die Methanolkonzentration im Porenwasser an, was zu einer Verlangsamung der Hydratationsgeschwindigkeit führt. Infolge des erläuterten "Verdünnungseffektes" wird aber nun die Hydratationsgeschwindigkeit im Randbereich des Prismas weniger verlangsamt, so daß dieser Randbereich dem Kern des Prismas hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung vorseilt.

Der Randbereich eines Prismas ist aufgrund der dort bei Biegung auftretenden maximalen Biegezugspannungen von entscheidender Bedeutung für die erreichbare Biegezugfestigkeit, wohingegen für die Druckfestigkeit der gesamte Querschnitt des Prismas maßgebend ist. Die Abb. 7 und 8 zeigen, daß bei Glycol dieser "Verdünnungseffekt" nicht oder nur in sehr abgeschwächter Form auftritt, wofür die geringere Wasserlöslichkeit (siehe Tabelle 3), das höhere Molekulargewicht und die Molekülgröße des Glycols verantwortlich sein dürften.

Die in Kapitel 4.2.5 durchgeführten Zementmörtelausbreitversuche haben ergeben, daß die Ausbreitmaße bei der Versuchstemperatur $t = +5^{\circ}\text{C}$ stets über den dazugehörigen Werten für die Versuchstemperatur $t = +20^{\circ}\text{C}$ liegen. Zur Erklärung dieses Ergebnisses müssen folgende zwei Einflußfaktoren berücksichtigt werden:

1. Mit sinkender Temperatur nehmen Oberflächenspannung und Viskosität der Flüssigkeiten zu [75]. Eine Zunahme der Oberflächenspannung und der Viskosität des Anmachwassers bewirkt bei Zementmörtel ein niedrigeres Zementmörtelausbreitmaß.
2. Mit sinkender Temperatur nehmen die Reaktionsgeschwindigkeiten der unmittelbar nach dem Mischen des Zementmörtels einsetzenden, wasserverbrauchenden Hydratationsreaktionen ab. Aus diesem Grunde steht mit sinkender Temperatur relativ mehr Anmachwasser für das Fließen des Zementmörtels zur Verfügung.

Das Ergebnis der Zementmörtelausbreitversuche, daß das Zementmörtelausbreitmaß bei $t = +5^{\circ}\text{C}$ stets über dem dazugehörigen Ausbreitmaß für $t = +20^{\circ}\text{C}$ liegt, muß nun darauf zurückgeführt werden, daß in diesem Temperaturbereich der zweite Einflußfaktor über den ersten dominiert.

Die Werte der Zementmörtelausbreitmaße für Methanolzugabe liegen stets unter den entsprechenden Werten für Glycolzugabe. Dieses Ergebnis überrascht insofern, da Methanol eine weitaus geringere Viskosität und Oberflächenspannung als Glycol besitzt. Greift man auch in diesem Fall auf die schon erläuterte Theorie der Adsorption von Glycolmolekülen auf Klinkermineralien zurück, so muß diese Theorie dahingehend erweitert werden, daß durch die Adsorption von Glycolmolekülen die Zementpartikel dispergiert werden, und es dadurch zu einer Verflüssigung des Zementmörtels kommt. Auf diese dispergierende bzw. verflüssigende Wirkung organischer Moleküle weisen insbesondere [61], [62] und [74] hin.

Das überraschendste Teilergebnis der durchgeführten Zementmörtel-ausbreitversuche ist jedoch das, daß sich bei Raumtemperatur für die Ausbreitversuche mit Methanolzugabe bei einer Methanolkonzentration von ca. 15 Gew.-% (ca. 20 Vol.-%) ein Minimum im Verlauf der Abhängigkeit des Zementmörtelausbreitmaßes von der Methanolkonzentration einstellt. Dieses Minimum tritt jedoch bei der Versuchstemperatur $t = +5^{\circ}\text{C}$ nicht mehr auf. Zur Erklärung dieses Minimums bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ müssen 2 Einflußfaktoren berücksichtigt werden:

1. Nach [76] weisen Methanol-, Äthanol- und Propanol-Wasser-Gemische in Abhängigkeit von der Temperatur bei Konzentrationen des organischen Stoffes von 40-60 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtlösungsmenge) ein Viskositätsmaximum auf, wohingegen bei Glyzerin, was chemisch mit Glycol vergleichbar ist, die Viskosität des Glyzerin-Wasser-Gemisches mit der Glyzerinkonzentration anwächst.
2. Ein Frostschutzmittelzusatz erhöht im Zementmörtel die Flüssigkeitsmenge.

Das Auftreten eines Minimums bei den Zementmörtelausbreitversuchen mit Methanolzusatz bei $t = +20^{\circ}\text{C}$ ergibt sich aus dem ersten Einflußfaktor, wohingegen sich das Einstellen des Minimums bereits bei 15 Gew.-% (bezogen auf die Wassermenge) aus der Überlagerung der beiden Einflußfaktoren erklären dürfte.

Das Nichtauftreten eines Minimums im Kurvenverlauf der Zementmörtelausbreitversuche mit Methanolzusatz bei $t = +5^{\circ}\text{C}$ wird seine Ursache darin haben, daß, wie schon in diesem Kapitel erläutert, mit sinkender Temperatur aufgrund der verlangsamt einsetzenden Hydratationsreaktionen relativ mehr Anmachwasser für das Fließen des Zementmörtels zur Verfügung steht und dadurch der

Einfluß des Viskositätsmaximums von Methanol-Wasser-Gemischen überdeckt wird.

b) Erhärtung der Zementmörtelprismen unter Frostschutzmittelzugabe bei einer Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$

Die Untersuchung der Erhärtung von Zementmörtelprismen mit Frostschutzmittelzusatz bei der Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ hat hinsichtlich des qualitativen Kurvenlaufs der zeitlichen Festigkeitsentwicklung keinen Unterschied gegenüber dem Verlauf der Festigkeitsentwicklung von Zementmörtelprismen bei Temperaturen über 0°C ergeben. Diese Aussage gilt sowohl für die Festigkeitsprüfung dieser bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen im "erwärmten" als auch im "kalten" Zustand.

Die Abb. 28, 29, 30, 31, 32 und 33 mit den Ergebnissen der Festigkeitsentwicklung bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ weisen den bekannten Erhärtungsverlauf auf. Aus den genannten Versuchsergebnissen ergibt sich kein Grund für die Annahme, daß bei einer Erhärtungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ nach Zugabe von Methanol oder Glycol als Frostschutzmittel andere Hydratationsprodukte entstehen als bei der Zementhydratation bei Raumtemperatur.

Die gefrierpunktserniedrigende Wirkung eines Methanol- oder Glycolzusatzes ist die Voraussetzung dafür, daß das Anmachwasser für die chemischen Reaktionen der Zementhydratation in flüssiger Form im Zementmörtel vorliegt. Neben dieser gefrierpunktserniedrigenden Wirkung haben die Frostschutzmittel Methanol und Glycol auch chemisch-physikalische Nebenwirkungen (siehe Kapitel 4.2.11a).

Die Versuchsergebnisse der Untersuchung der Abhängigkeit der 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration bei einer Erhärtungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ (siehe Abb. 24, 25, 26 und 27) haben gezeigt, daß in der Praxis für eine bestimmte Tem-

peratur $t < 0^{\circ}\text{C}$ zur Erzielung maximaler Festigkeiten eine geringere Frostschutzmittelkonzentration notwendig ist als entsprechend der experimentellen Gefrierpunktserniedrigung zu erwarten wäre, was auf die in Kapitel 4.2.7c erläuterten Einflußfaktoren zurückzuführen ist.

Wie erwartet liegen die Werte der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand stets über den entsprechenden Werten der Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand, was ihre Ursache in der mittragenden Wirkung der Eislinsen und in der Tatsache hat, daß die Zementsteinfestigkeit allgemein mit sinkender Temperatur zunimmt (siehe auch Kapitel 4.2.7e).

Warmlagerungsversuche (siehe Kapitel 4.2.9) mit bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen haben ergeben, daß die Festigkeit der Zementmörtelprismen zunächst infolge des Ausfalles der mittragenden Wirkung der Eislinsen und der erwärmungsbedingten Veränderung der Zementsteinmatrix abfällt. Nach einer Periode der "Selbstheilung" von Gefügeschäden der Prismen steigt die Festigkeit der Prismen aufgrund der einsetzenden Nacherhärtung rasch an.

Anzahl und Größe der Frostrisse in den Zementmörtelprismen nehmen mit der Frostschutzmittelkonzentration ab (siehe Kapitel 4.2.10a). Die bei der Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ mit einem Frostschutzmittelzusatz erhärteten Zementmörtelprismen besitzen aufgrund

- ihres niedrigeren Hydratationsgrades und
- der erhöhten Flüssigkeitsmenge infolge Frostschutzmittelzusatz

eine erhöhte Kapillarporosität, was bei diesen Prismen zu

- einem erhöhten Schwindmaß (siehe Kapitel 4.2.10b) und
- zu einer schnelleren Karbonatisierung (siehe Kapitel 4.2.10c)

führt.

Nachfolgend soll in diesem Kapitel untersucht werden, inwieweit die eigenen Versuchsergebnisse mit den in der Fachliteratur zu findenden Reifegradfunktionen übereinstimmen.

Als erster fand Saul [77] eine Beziehung zwischen der Betondruckfestigkeit und dem Produkt aus der Erhärtungszeit und der Erhärtungstemperatur. Saul [77] führte als Begriff für dieses Produkt den Reifegrad R des Betons ein und stellte für den Reifegrad R folgende Funktion auf:

$$R = \sum (t + 10) \cdot \Delta d \quad (3)$$

In eigenen Untersuchungen kam [77] zu dem Ergebnis, daß Beton auch bei Temperaturen zwischen 0°C und -10°C weiter langsam an Festigkeit gewinnt, weswegen Gl. (3) für Temperaturen $t > -10^{\circ}\text{C}$ definiert ist.

Die Reifegradfunktion nach Saul wurde inzwischen von mehreren Wissenschaftlern ergänzt und weiterentwickelt. Insbesondere Nykänen [7] ist es zuzuschreiben, daß die Reifegradfunktion für Beton den winterlichen Erhärtungsbedingungen angepaßt wurde. Nykänen [7] unterscheidet zwei Temperaturbereiche und gibt für jeden dieser Temperaturbereiche eine eigene Reifegradfunktion an:

$$t \geq 0^{\circ}\text{C} \quad R = \sum 1,0 \cdot (t + 15) \cdot \Delta d \quad (4)$$

$$t < 0^{\circ}\text{C} \quad R = \sum k \cdot (t + 15) \cdot \Delta d \quad (5)$$

$$\text{mit } k = 0,2 \dots 0,4$$

In umfangreichen Versuchsreihen testeten [10] die Reifegradfunktionen nach Nykäänen hinsichtlich deren allgemeinen Gültigkeit. Zu diesem Zweck ließen [10] Proben bei Temperaturen $t > 0^{\circ}\text{C}$ vorerhärten und lagerten sie dann zur weiteren Erhärtung unterschiedlich lang bei verschiedenen Temperaturen. Den Reifegrad einer Probe im Zeitpunkt der Festigkeitsprüfung berechneten sie als Summe der Einzelprodukte aus Erhärtungstemperatur und Erhärtungszeit. Die Versuchsergebnisse von [10] ergaben sowohl für Druck- als auch für Biegezugfestigkeit eine gute Übereinstimmung mit den Reifegradfunktionen nach Nykäänen.

In den nachfolgenden Tabellen 8, 9 und 10 sind die Ergebnisse der eigenen Erhärtungsversuche mit Zementmörtelprismen bei Raumtemperatur und bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ unter Frostschutzmittelzusatz entsprechend den Reifegradfunktionen Gl. (3), (4) und (5) ausgewertet und zusammengestellt. Bei dieser Auswertung wurde jedoch die Abkühlungsphase aller bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen und die 3-stündige Warmlagerung der im "erwärmten" Zustand geprüften Prismen vernachlässigt. Die Werte der Tabellen 8, 9 und 10 sind zu ihrer besseren Beurteilung getrennt nach Druck- und Biegezugfestigkeit und nach den beiden zitierten Reifegradfunktionen (Saul und Nykäänen) graphisch in den Abbildungen 41, 42, 43 und 44 aufgetragen.

Vergleicht man die Abb. 41 und 42 mit den Abb. 43 und 44, so fällt zunächst auf, daß die Reifegradfunktionen nach Nykäänen wesentlich besser mit den erzielten Versuchsergebnissen übereinstimmen als die Reifegradfunktion nach Saul. Weiterhin liegen die Ergebnisse der 90-Tage-Festigkeitsentwicklung (siehe Tab. 9), die schon in Kapitel 4.2.8b als zu niedrig angesehen wurden, auch in den Abb. 41, 42, 43 und 44 deutlich unter den eingezeichneten Reifegradfunktionen, so daß sie bei der weiteren Betrachtung unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 8: Prüfalter, Reifegrad ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{Tage}$) und relative Festigkeit (%) der bei Raumtemperatur ($t = +20^{\circ}\text{C}$) ohne Frostschutzmittelzusatz erhärteten Zementmörtelprismen (siehe auch Kapitel 4.2.3a)

Prüfalter	$R^1)$	$R^2)$	β_{Dr}	β_{Bz}
3 Tage	90	105	55,5	66,2
7 Tage	210	245	80,3	79,6
14 Tage	420	490	93,1	89,0
28 Tage	840	980	100	100

¹⁾ Reifegrad nach Saul Gl. (3)

²⁾ Reifegrad nach Nykänen Gl. (4)

Tabelle 9: Prüfalter, Reifegrad ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{Tage}$) und relative Festigkeit (%) der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ mit Frostschutzmittelzusatz 90 Tage erhärteten Zementmörtelprismen (siehe auch Kapitel 4.2.8b)

Prüfalter	$R^1)$	$R^2)$	$R^3)$	3 % Methanol		5 % Glycol	
				"erwärmt"		"erwärmt"	
				β_{Dr}	β_{Bz}	β_{Dr}	β_{Bz}
7 Tage	35	14	28	13,4	22,2	10,8	21,9
14 Tage	70	28	56	24,5	34,9	17,6	30,7
28 Tage	140	56	112	28,0	38,5	21,9	31,5
56 Tage	280	112	224	37,7	46,6	33,6	39,6
90 Tage	450	180	360	43,6	49,6	38,7	43,2

¹⁾ Reifegrad nach Saul Gl. (3)

²⁾ Reifegrad nach Nykänen Gl. (5) mit $k = 0,2$

³⁾ Reifegrad nach Nykänen Gl. (5) mit $k = 0,4$

Tabelle 10: Prüfalter, Reifegrad ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{Tage}$) und relative Festigkeit (%) der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ mit Frostschutzmittelzusatz 28 Tage erhärteten Zementmörtelprismen (siehe auch Kapitel 4.2.8a)

Prüfalter	$R^{1)}$	$R^{2)}$	$R^{3)}$	3 % Methanolzusatz				5 % Glycolzusatz			
				"kalt"		"erwärmt"		"kalt"		"erwärmt"	
				β_{Dr}	β_{Bz}	β_{Dr}	β_{Bz}	β_{Dr}	β_{Bz}	β_{Dr}	β_{Bz}
7 Tage	35	14	28	24,6	41,5	24,8	36,5	24,4	51,9	27,7	43,9
14 Tage	70	28	56	34,3	56,6	35,2	45,3	35,5	65,7	45,4	63,8
28 Tage	140	56	112	49,5	76,8	45,4	54,7	54,5	84,9	59,5	66,4

¹⁾ Reifegrad nach Saul Gl. (3)

²⁾ Reifegrad nach Nykänen Gl. (5) mit $k = 0,2$

³⁾ Reifegrad nach Nykänen Gl. (5) mit $k = 0,4$

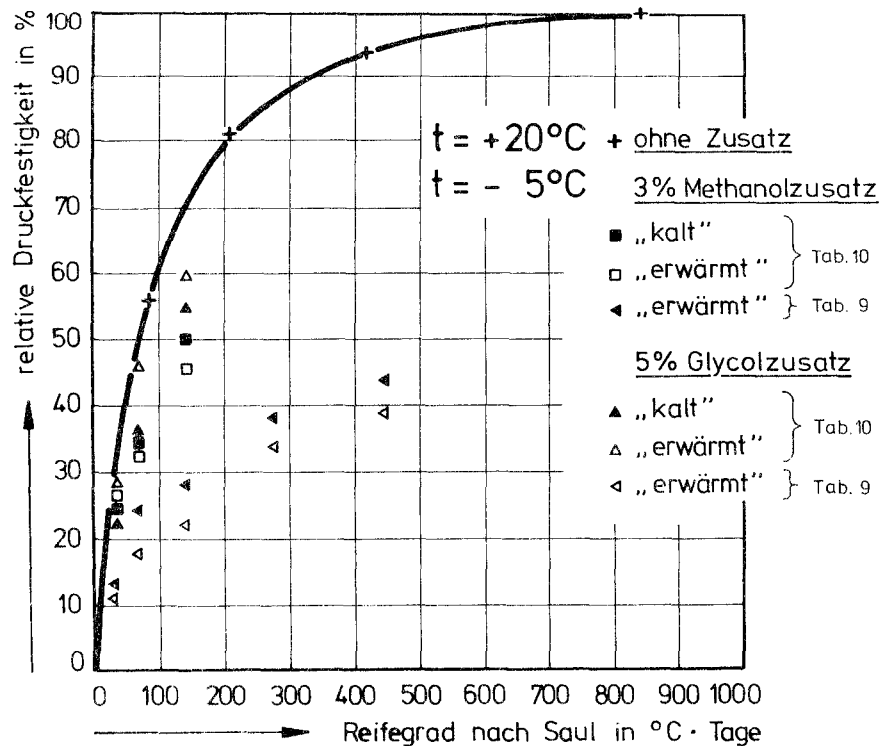


Abb. 41: Werte der relativen Druckfestigkeit aufgetragen über dem Reifegrad nach Saul

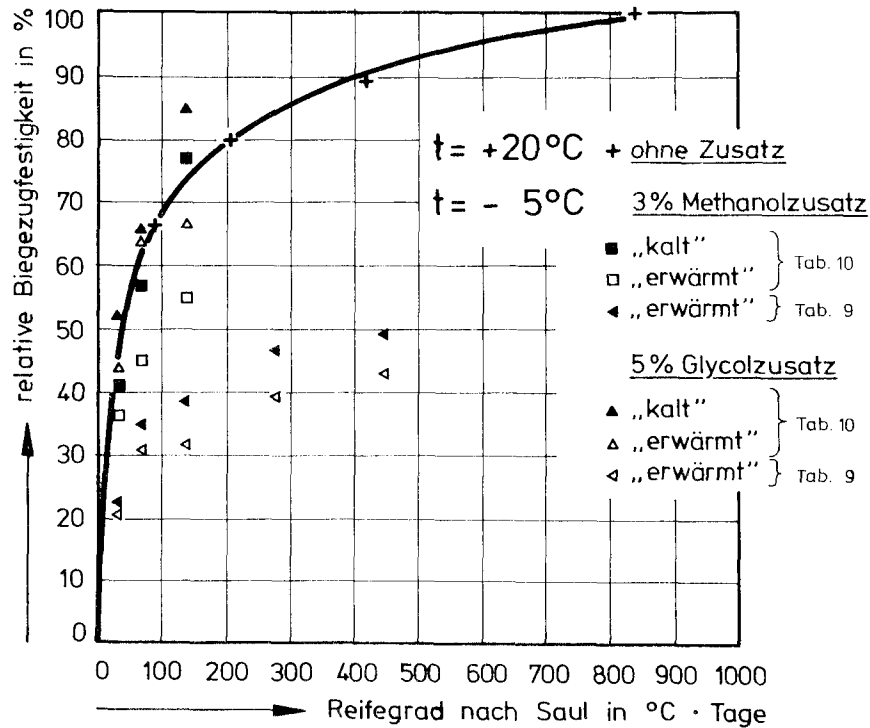


Abb. 42: Werte der relativen Biegezugfestigkeit aufgetragen über dem Reifegrad nach Saul

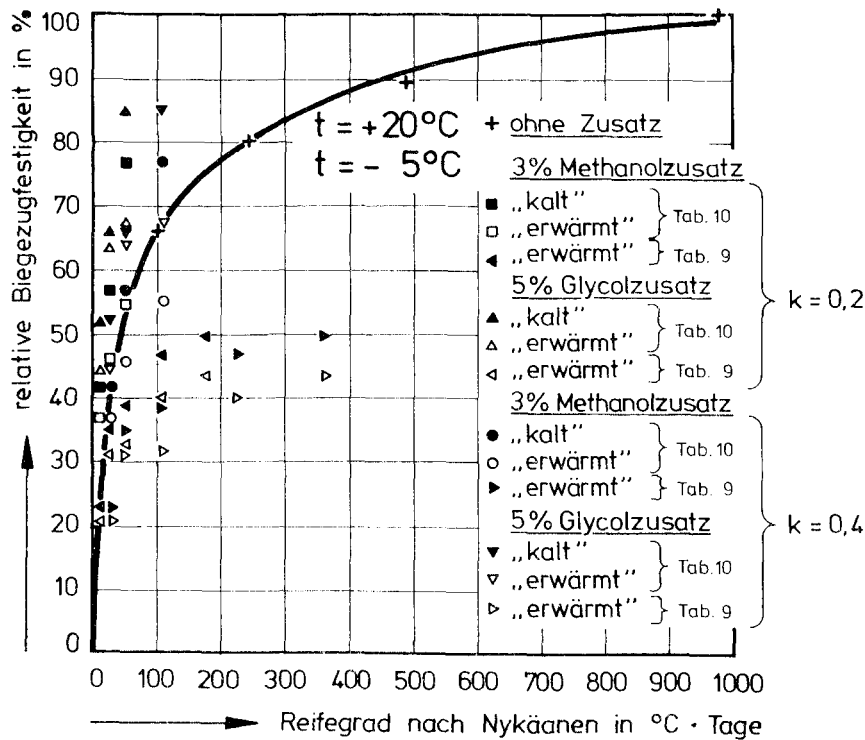


Abb. 44: Werte der relativen Biegezugfestigkeit aufgetragen über dem Reifegrad nach Nykänen

Die Reifegradfunktion nach Saul ergibt lediglich für die Biegezugfestigkeit (Abb. 42), und da insbesondere für die Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand, eine Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen. Die Werte der Druckfestigkeit (Abb. 41) liegen dagegen stets unter dem Kurvenverlauf der Reifegradfunktion nach Saul. Aus den genannten Gründen eignet sich die Reifegradfunktion nach Saul nicht für eine rechnerische Vorherbestimmung der mit den Frostschutzmitteln Methanol und Glycol im Temperaturbereich von $t = -5^{\circ}\text{C}$ erreichbaren Zementmörtelfestigkeiten.

Die Abb. 43 und 44 weisen für Biegezug- und Druckfestigkeit eine gute Übereinstimmung des Kurvenverlaufs der Reifegradfunktion nach Nykänen mit den eigenen Festigkeitsergebnissen auf. Die Werte der Druckfestigkeit (Abb. 43) gruppieren sich um den Verlauf der Reifegradfunktion, wohingegen die Werte der Biegezugfestigkeit größtenteils über den eingezeichneten Kurvenverlauf der Reifegradfunktion liegen. Daraus leitet sich schon jetzt die Notwendigkeit ab, den Faktor k der Reifegradfunktion Gl. (5), für den Nykänen einen Wertebereich 0,2 ... 0,4 angibt, nach

- Festigkeitsart (Druck- oder Biegezugfestigkeit,
- Zustand der Prismen im Zeitpunkt der Festigkeitsprüfung ("kalt" oder "erwärmt"),
- Frostschutzmittelart (Methanol oder Glycol) und
- Frostschutzmittelkonzentration

zu differenzieren.

Eine exakte Festlegung des Faktors k ist mit der Zahl der durchgeführten Festigkeitsuntersuchungen nicht möglich, so daß für eine rechnerische Bestimmung der mit Zementmörtelprismen im Temperaturbereich von $t = -5^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung der Frostschutzmittel Methanol und Glycol erreichbaren Zementmörtelfestigkeiten nur folgende Wertebereiche für den Faktor k der Gl. (5) empfohlen

werden können:

Druckfestigkeit: $k = 0,20 \dots 0,40$

Biegezugfestigkeit $k = 0,35 \dots 0,60$

5. Versuche nach Lagerung bei $t = -15^{\circ}\text{C}$

Die Untersuchung der Erhärtung von Zementmörtelprismen mit Frostschutzmittelzusatz bei der Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ diente der Suche nach der Grenztemperatur, unter der trotz Frostschutzmittelzusatz keine sinnvolle - bzw. überhaupt keine Erhärtung mehr möglich ist.

Aufgrund der bei der Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ zu erwartenden hohen Frostschutzmittelkonzentration wurde der w/z-Faktor der Zementmörtelprismen auf den Wert 0,45 erniedrigt, so daß die Ausgangsmischung der Zementmörtelprismen wie folgt lautete:

1350,0 g Normensand

450,0 g Zement

202,5 g Wasser

Schalungen und Materialien wurden wieder vorgekühlt, und zwar Schalungen und Normensandbeutel auf -15°C und Wasser + Frostschutzmittelzusatz auf 0°C . Das Mischen und Verdichten des Zementmörtels erfolgte wiederum bei Raumtemperatur, so daß die frisch betonierten Schalungen mit einer Frischzementmörteltemperatur von ca. -2°C in den Klimaschrank, in dem eine Temperatur von $t = -15^{\circ}\text{C}$ herrschte, gestellt werden konnten. Temperaturmessungen haben ergeben, daß der Zementmörtel nach etwa 6 - 8 Stunden die Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ erreicht.

Nach 7 Tagen wurden alle Prismen - mit Ausnahme derjenigen, welche noch zu "weich" waren - ausgeschalt. Bei letzteren handelte es sich um die mit 18 % oder 20 % Methanolzusatz und um die mit 22 %, 24 % oder 27 % Glycolzusatz: Sie konnten erst nach 14 Tagen ausgeschalt werden. Alle ausgeschalt Prismen wurden dann bis zur Festigkeitsprüfung weiter im Klimaschrank gelagert.

5.1 Abhängigkeit der 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration bei Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand

Diese Versuchsreihe diente wieder der Ermittlung der Abhängigkeit der erreichbaren 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration. Zu diesem Zwecke wurden die bei $t = -15^{\circ}\text{C}$ gelagerten Zementmörtelprismen im Alter von 28 Tagen hinsichtlich ihrer Biegezug- und Druckfestigkeit geprüft. Die Festigkeitsprüfung der Zementmörtelprismen erfolgte nur im "kalten" Zustand, da Vorversuche zeigten, daß Zementmörtelprismen bei der Erhärtungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ nach 28 Tagen noch nicht ausreichend für eine Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand erhärtet sind. Die Abbildungen 45 und 46 geben die Versuchsergebnisse der Untersuchung der Abhängigkeit der 28-Tage-Festigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration bei Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand wieder.

Die bei der Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ in diesem Kapitel durchgeführten Festigkeitsuntersuchungen erbrachten im Vergleich zu den entsprechenden Festigkeitsuntersuchungen für die Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ (siehe Kapitel 4.2.7) deutlich niedrigere Festigkeiten. Die Werte der relativen 28-Tage-Druckfestigkeit reichen nur bis ca. 10 % und die der relativen Biegezugfestigkeit bei Methanolzusatz bis ca. 40 % und bei Glycolzusatz bis ca. 15 %. Weiterhin weisen die Abb. 45 und 46 einen anderen Kurvenverlauf wie die Abb. 25 und 27 der entsprechenden Versuche bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ auf, je-

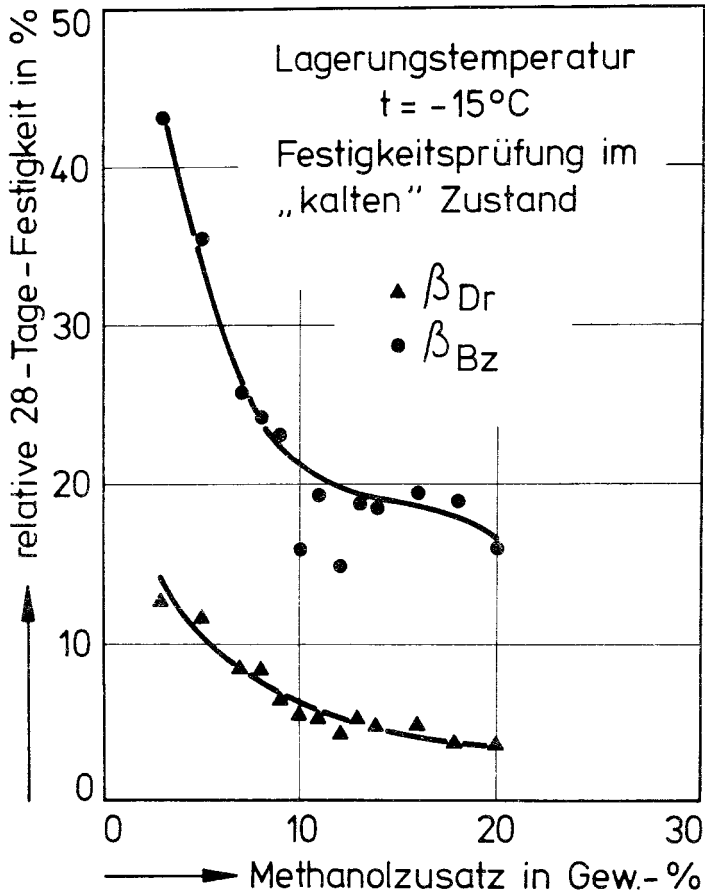


Abb. 45: Abhängigkeit der relativen 28-Tage-Festigkeit von der Konzentration des Frostschutzmittels Methanol bei Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand (Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$)

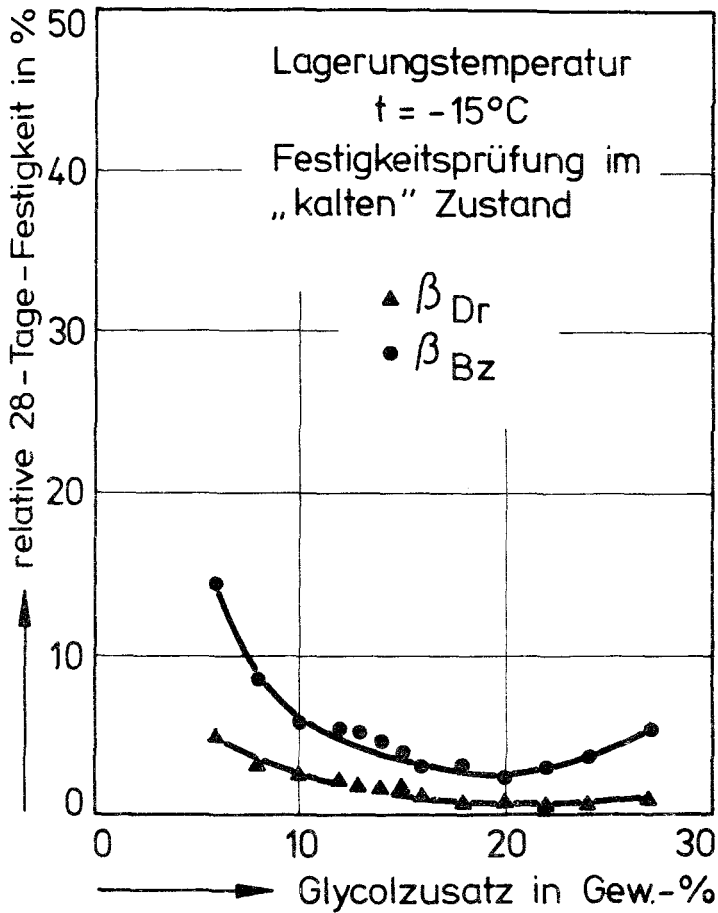


Abb. 46: Abhängigkeit der relativen 28-Tage-Festigkeit von der Konzentration des Frostschutzmittels Glycol bei Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand (Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$)

doch liegen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Erhärtung von Zementmörtelprismen bei der Temperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ auch in den Abb. 45 und 46 die Werte der relativen Biegezugfestigkeit stets über den entsprechenden Werten der relativen Druckfestigkeit.

In Abb. 45 nimmt die Zementmörtelfestigkeit mit der Methanolkonzentration ab, was darauf zurückgeführt werden muß, daß bei dieser Lagerungstemperatur und den untersuchten Frostschutzmittelkonzentrationen bei einem Prüfalter von 28 Tagen der Festigkeitsbeitrag der Eislinsen in einem Prisma gegenüber dem Beitrag der geringen - wenn überhaupt gegebenen - Zementhydratation dominiert. Diese Aussage gilt sicherlich auch für die entsprechenden Zementmörtelversuche mit Glycolzusatz. In der Abb. 46 deutet sich bei einer Glycolkonzentration von ca. 20 % sowohl für die Biegezug- als auch für die Druckfestigkeit ein Minimum im Kurvenverlauf an. Diese Minima, wenn es sie wirklich gibt und es sich nicht um eine Streuung der Versuchsergebnisse handelt, würden dann darauf hinweisen, daß im Zuge der Abnahme der Eislinsen mit der Glycolkonzentration die gefrierpunktserniedrigende Wirkung des Glycols hinsichtlich der Zementhydratation ab einer Konzentration von ca. 20 % an Einfluß gewinnt.

Die experimentelle Frostschutzmittelkonzentration von Methanol bzw. Glycol (siehe auch Kapitel 4.1.3) liegt für die Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ bei ca. 25 % bzw. 45 %. Diese hohen Frostschutzmittelkonzentrationen können mit einem w/z-Faktor von 0,45 aufgrund des dann viel zu flüssigen und somit nicht mehr ordnungsgemäß verarbeitbarem Zementmörtel nicht untersucht werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß sich bei Zementmörtelprismen mit noch weiter erniedrigtem w/z-Faktor (z.B. 0,40) und solch hohen Frostschutzmittelkonzentrationen keine höheren Festigkeiten ergeben würden.

Mit den in den Abb. 45 und 46 wiedergegebenen Versuchsergebnissen ist es nicht möglich, Aussagen über eine mögliche optimale Frostschutzmittelkonzentration und darüber zu treffen, inwieweit bei der Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ noch eine Zementhydratation stattfindet, da aufgrund des Verlaufs der Kurven in diesen Abbildungen nicht abgeschätzt werden kann, ob die im "kalten" Zustand erzielten Festigkeiten sich

- lediglich aus einem Gefrieren des Zementmörtels, was aus den abfallenden Kurvenverläufen in Abb. 45 geschlossen werden könnte, oder
- aus einem Zusammenwirken eines sich infolge einer gewissen Zementhydratation einstellenden Zementsteingerüstes und der in dem Prisma vorliegenden Eislinien

ergeben.

Auf diese noch offenen Punkte wird im nachfolgenden Kapitel 5.2 näher eingegangen.

5.2 130-Tage-Festigkeitsentwicklung bei Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand und 130-Tage-Festigkeit bei Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand

Als Frostschutzmittelkonzentrationen wurden für die in diesem Kapitel vorgesehenen Zementmörtelversuche aus Gründen eines ordnungsgemäß zu verarbeitenden Zementmörtels und einer für Festigkeitsprüfungen zu erwartenden ausreichenden Zementmörtelfestigkeit folgende Prozentsätze gewählt:

- 10 Gew.-% Methanol
- 12 Gew.-% Glycol

Zementmörtelprismen mit 10 % Methanol- bzw. 12 % Glycolzusatz wurden, wie in Einleitung von Kapitel 5 beschrieben, betoniert und anschließend bei der Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ gelagert. Diese bei $t = -15^{\circ}\text{C}$ erhärtenden Zementmörtelprismen wurden dann im Alter von 14, 28, 56, 90 und 130 Tagen im "kalten" Zustand auf Druck- und Biegezugfestigkeit geprüft. Aus dem Verlauf der 130-Tage-Festigkeitsentwicklung, geprüft im "kalten" Zustand, erwartete der Autor einen ersten Aufschluß darüber, ob bei der Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ noch eine Zementhydratation stattfindet. Wenn die in Kapitel 5.1 erzielten Zementmörtelfestigkeiten nur auf dem Gefrieren des Zementmörtels beruhen sollten, so dürfte sich für den Verlauf der 130-Tage-Festigkeitsentwicklung ab dem Zeitpunkt, ab dem alles bei der Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ in einem Prisma gefrierbare Wasser gefroren ist, nur noch eine waagrechte Linie ergeben.

Zusätzlich wurde für das Prüfalter 130 Tage eine Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand eingeplant. Die Warmlagerungszeit der bei $t = -15^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen für die Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand wurde gegenüber der Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ um 1 Stunde auf 4 Stunden erhöht. Es wurde erhofft, daß die Zementhydratation bei der Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$, wenn überhaupt eine stattfindet, nach 130 Tagen zu einer für eine Biegezug- und Druckfestigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand ausreichende Zementmörtelfestigkeit führt.

Die Ergebnisse der genannten Festigkeitsuntersuchungen sind den Abbildungen 47 und 48 zu entnehmen.

Die 130-Tage-Festigkeitsentwicklung der im "kalten" Zustand geprüften Zementmörtelprismen verläuft in den Abb. 47 und 48 zwar asymptotisch, jedoch weisen alle Kurven im Unterschied zum allgemein bekannten Erhärtungsverlauf einen Wendepunkt auf. In den

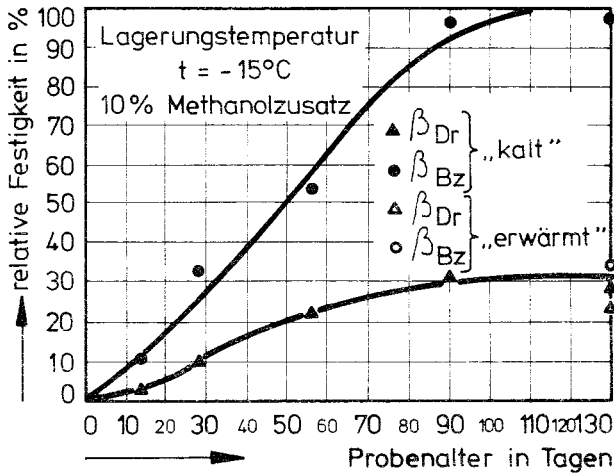


Abb. 47: 130-Tage-Festigkeitsentwicklung von Zementmörtelprismen mit 10 Gew.-% Methanolzusatz bei einer Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$

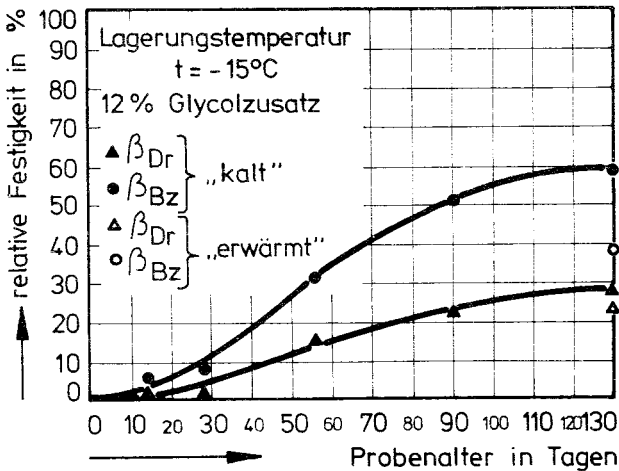


Abb. 48: 130-Tage-Festigkeitsentwicklung von Zementmörtelprismen mit 12 Gew.-% Glycolzusatz bei einer Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$

Abb. 47 und 48 kündigt sich der asymptotische Grenzwert ab einem Prüfalter von ca. 100 Tagen an, und die Werte der relativen Biegezugfestigkeit liegen wiederum stets über den entsprechenden Werten der relativen Druckfestigkeit.

Die 130-Tage-Festigkeitsprüfung im "erwärmten" Zustand erbrachte je nach Frostschutzmittelart und Festigkeitsart relative Festigkeiten zwischen 20 % und 40 %. Diese Zementmörtelfestigkeiten rühren mit Sicherheit nicht von einer Erhärtung bzw. Nacherhärtung im Verlauf der 4-stündigen Warmlagerung her, was unmittelbar zu der Aussage führt, daß bei der Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ mit den gewählten Frostschutzmittelzusätzen noch eine Zementhydratation stattfindet, die jedoch aufgrund der sehr niedrigen Temperatur auch nach 130 Tagen nur zu geringen Festigkeiten führt. Die sehr große Differenz in den Abb. 47 und 48 zwischen der Festigkeit im "kalten" und der im "erwärmten" Zustand für das Prüfalter 130 Tage weist in Verbindung mit den Untersuchungsergebnissen bei der Temperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ auf einen hohen Eislinisengehalt dieser bei $t = -15^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen hin. Die mittragende Wirkung der Eislinisen ist, wie schon bei der Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ festgestellt, bei der Biegezugfestigkeit relativ höher als bei der Druckfestigkeit.

Diese aus den Ergebnissen der 130-Tage-Festigkeitsprüfungen im "erwärmten" Zustand hergeleitete Aussage über die Zementhydratation bei der Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ kann ebenfalls aus dem Verlauf der 130-Tage-Festigkeitsentwicklung, geprüft im "kalten" Zustand, abgeleitet werden: Wenn die sich bei der Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ ergebenden Zementmörtelfestigkeiten nur auf dem Gefrieren des Zementmörtels beruhen würden, so müßte sich in den Abb. 47 und 48 der asymptotische Grenzwert zu einem viel früheren Zeitpunkt andeuten.

Die Wendepunkte der Kurven in den Abb. 47 und 48 liegen übereinstimmend im Zeitraum von 20 - 40 Tagen. Der Festigkeitsbeitrag der reinen Zementhydratation zur Zementmörtelfestigkeit im "kalten" Zustand weist in seinem zeitlichen Verlauf sicherlich keinen Wendepunkt auf, was dem Arrhenius'schen Gesetz und den Ergebnissen der Erhärtungsversuche bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ widersprechen würde. Daraus ergibt sich die Konsequenz, daß bei der Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ die mittragende Wirkung der Eislinsen in ihrem zeitlichen Verlauf einen Wendepunkt besitzen muß, was so zu deuten ist, daß der Festigkeitsbeitrag der Eislinsen zur Zementmörtelfestigkeit im "kalten" Zustand zu Beginn der Hydratation aufgrund deren langsamen Geschwindigkeit dominiert, dann überproportional mit der Ausbildung einer Mörtelmatrix ansteigt, bei einem bestimmten Hydratationsgrad bzw. Gehalt an Zementstein den genannten Wendepunkt in seinem zeitlichen Verlauf aufweist und sich dann asymptotisch einem Grenzwert nähert. Dieser Wendepunkt konnte bei der Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$, bei der er ebenso vorhanden sein muß, nicht beobachtet werden, da bei dieser Temperatur

- die Hydratationsgeschwindigkeit wesentlich höher,
- der Eislinsengehalt geringer und
- die Festigkeit des Eises niedriger

ist und der Wendepunkt somit weitaus weniger ausgeprägt ist.

Betrachtet man die Abb. 45, 46, 47 und 48, so fällt auf, daß die Festigkeitswerte der im "kalten" Zustand geprüften Zementmörtelprismen mit Methanolzusatz deutlich über den Ergebnissen der Prismen mit Glycolzusatz liegen, aber gleichzeitig die 130-Tage-Festigkeiten ("erwärmt") der Prismen mit 10 % Methanolzusatz niedriger sind als die 130-Tage-Festigkeiten ("erwärmt") der Prismen mit 12 % Glycolzusatz. Dieses Ergebnis steht im

Widerspruch zu der Tatsache, daß Methanol bei gleicher Konzentration eine höhere gefrierpunktserniedrigende Wirkung als Glycol besitzt, was bei Methanolzusatz zu relativ günstigeren Bedingungen für eine Zementhydratation und zu einem niedrigeren Eislinsengehalt der Prismen führen müßte. An dieser Stelle muß in bezug auf den festgestellten Widerspruch darauf verwiesen werden, daß ein Methanolzusatz auch schon bei Raumtemperatur die 28-Tage-Zementmörtelfestigkeit mehr beeinträchtigt hat als Glycol (siehe Kapitel 4.2.3).

Eine experimentelle Ermittlung der optimalen Konzentration der Frostschutzmittel Methanol und Glycol für die Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$, die im Kapitel 5.1 versucht wurde, muß aufgrund des bei dieser Temperatur dominanten Einflusses der mittragenden Wirkung der Eislinsen und der gleichzeitig sehr langsamen Zementhydratation im "erwärmten" Zustand und zudem für ein höheres Prismenalter als 28 Tage (z.B. 90 Tage) durchgeführt werden.

5.3 Auswertung und Deutung

Am Ende dieses Kapitels 5 steht die Aussage, daß bei der Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ unter Anwendung der Frostschutzmittel Methanol und Glycol noch eine Zement erhärtung stattfindet. Bis jetzt war man der Meinung [7][10], daß die Betonerhärtung etwa bei $t = -15^{\circ}\text{C}$ praktisch zum Stillstand kommt. Die Werte der 130-Tage-Festigkeiten im "erwärmten" Zustand widerlegen nicht nur diese Auffassung sondern lassen gleichzeitig erwarten, daß selbst bei Temperaturen um $t = -20^{\circ}\text{C}$ noch eine mit den gängigen Prüfgeräten im "erwärmten" Zustand prüfbare Erhärtung stattfindet.

Für die Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ sind bereits so hohe Frostschutzmittelkonzentrationen notwendig, daß die in Kapitel 4.2.7c unter Punkt 5 genannte Abminderung der erreichbaren Zementmörtelfestigkeit mit der Frostschutzmittelkonzentration mit Sicherheit gegenüber dem Einfluß der Abnahme der Frostschäden mit der Frostschutzmittelkonzentration auf die Zementmörtelfestigkeit dominiert. Bei der Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ gefriert das Wasser auch in kleineren Poren als bei der Temperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ und das Eis besitzt außerdem eine höhere Festigkeit. Diese genannten Einflüsse führen dazu, daß der Gehalt an Eislin sen und deren mittragende Wirkung bei der Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ zunimmt. Die abkühlungsbedingte Veränderung der Kompressibilität und der "Gleitebenenbeweglichkeit" der Zementsteinmatrix trägt zusätzlich dazu bei, daß sich für die Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ ein noch deutlicherer Unterschied zwischen der Festigkeitsprüfung im "kalten" und der im "erwärmten" Zustand ergibt.

Die Mörtelstruktur der bei $t = -15^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen ist mit Sicherheit mehr geschädigt als die der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen, was die in Kapitel 4.2.10 untersuchten Auswirkungen verstärken wird. Ebenfalls wird für die bei $t = -15^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen eine anschließende Warmlagerung an Bedeutung gewinnen.

Die Tatsache, daß bei der Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ noch eine nennenswerte Zement erhärtung stattfindet, macht eine Korrektur der Reifegradfunktionen nach Nykänen notwendig, da diese Gl. (4) und (5) nur für Temperaturen $t > -15^{\circ}\text{C}$ definiert sind. Als neue Temperaturuntergrenze schlägt der Autor aufgrund der erzielten Ergebnisse eine Temperatur von $t = -25^{\circ}\text{C}$ vor. Etwa bei dieser Temperatur dürfte die Grenztemperatur erreicht sein, unter der trotz Frostschutzmittelzusatz in einem Zeitraum von 100 - 200 Tagen keine im "erwärmten" Zustand vernünftigt meßbare Erhärtung

mehr festgestellt werden kann. Die neue Reifegradfunktion lautet dann in Anlehnung an Nykänen wie folgt:

$$R = \sum k \cdot (t + 25) \cdot \Delta d \quad (6)$$

6. Technische und wirtschaftliche Gesichtspunkte

Eine exakte und allgemein gültige Kosten-Nutzen-Analyse für ein Betonierverfahren mit den ausgewählten und untersuchten Frostschutzmitteln Methanol und Glycol ist mit den durchgeführten Zementmörtelversuchen und ohne Betonversuche im Labor und unter natürlichen winterlichen Baustellenbedingungen an dieser Stelle nicht möglich. Bei jeder Winterortbetonbaustelle liegen andere Verhältnisse vor, so daß nur eine auf ein bestimmtes Bauprojekt bezogene Kalkulation die Auswahl des jeweilig wirtschaftlichsten Winterbetonierverfahrens ermöglicht. Nachfolgend können also anhand der eigenen Zementmörtelversuche nur die technisch-wirtschaftlichen Vor- und Nachteile eines möglichen Winterbetonierverfahrens mit den Frostschutzmitteln Methanol und Glycol aufgezählt und erläutert werden.

6.1 Betonieren mit Frostschutzmitteln

Ein Betonieren unter winterlichen Bedingungen mit den untersuchten organischen Frostschutzmitteln, bei dem das jeweilige Frostschutzmittel lediglich in der richtigen Konzentration dem Betonanmachwasser zugegeben werden muß, unterscheidet sich nicht von dem normalen Betonieren auf Ortbetonbaustellen und zeichnet sich somit gegenüber allen anderen Winterbetonierverfahren durch seine einfache technische Durchführung aus. Die durchgeführten Zementmörtelausbreitversuche haben zusätzlich gezeigt (siehe Kapitel 4.2.5), daß trotz eines Frostschutzmittelzusatzes (Me-

thanol oder Glycol) und niedriger Temperatur eine ordnungsgemäße Verarbeitung des Frischbetons bei winterlichen Verhältnissen gewährleistet bleiben wird; man kann sich den günstigen Einfluß eines Methanol- oder Glycolzusatzes und einer Temperaturabnahme sogar dadurch zunutzemachen, daß man nach dem Prinzip der Linien konstanten Ausbreitmaßes (siehe Abb. 15, 16, 17 und 18) den w/z-Faktor der Betonmischung erniedrigt und durch einen entsprechenden Frostschutzmittelzusatz die zur Verarbeitung des Frischbetons notwendige Konsistenz beibehält. Weiterhin bedarf es keines Einsatzes und keiner Vorhaltung irgendwelcher technischer Geräte, Dämmmaterialien oder Baustellenumkleidungen. Aus den genannten Gründen ergibt sich hinsichtlich der personellen Ausstattung einer mit Frostschutzmitteln arbeitenden Winterortbetonbaustelle, daß erstens weniger Arbeitskräfte benötigt werden und zweitens z.T. ungelernte Arbeitskräfte eingesetzt werden können. Bei allen anderen Winterbetonierverfahren ist mehr und technisch geschultes Personal notwendig.

6.2 Wirtschaftlichkeitsüberlegungen

Der Hauptvorteil eines Betonierens mit Frostschutzmitteln im Winter besteht darin, daß auf Vorwärmvorrichtungen für die Betonbestandteile und auf beheizbare Betonmischer verzichtet werden kann. Hierdurch werden enorme Energie- und Investitionskosten eingespart. Außerdem können die Personalkosten niedrig gehalten werden, da kein besonders geschultes Personal benötigt wird.

Bei einem Winterbetonierverfahren mit Methanol oder Glycol als Frostschutzmittel ist lediglich zu gewährleisten, daß das Betonanmachwasser in flüssiger Form und die Betonzuschlagstoffe eisfrei vorliegen. Diese Forderungen sind leicht zu erfüllen, da das Wasser schon aus anderen Gründen der Baustellenversorgung ungefroren vorliegen muß und die Betonzuschlagstoffe ohne großen

Aufwand unter einer Überdachung eisfrei gelagert werden können. Der Zement ist ohnehin trocken in Baubuden oder Silos zu lagern.

Zur Verdeutlichung dieses erläuterten Hauptvorteils eines Betonierverfahrens mit Frostschutzmitteln wurde in Abbildung 49 eine Mischungstemperaturberechnung für Zementmörtel (Mischungsrezept nach DIN 1164) nach Gl. (7) durchgeführt.

$$t_M = \frac{m_Z \cdot c_Z \cdot t_Z + m_W \cdot c_W \cdot t_W + m_K \cdot c_K \cdot t_K}{m_Z \cdot c_Z + m_W \cdot c_W + m_K \cdot c_K} \quad (7)$$

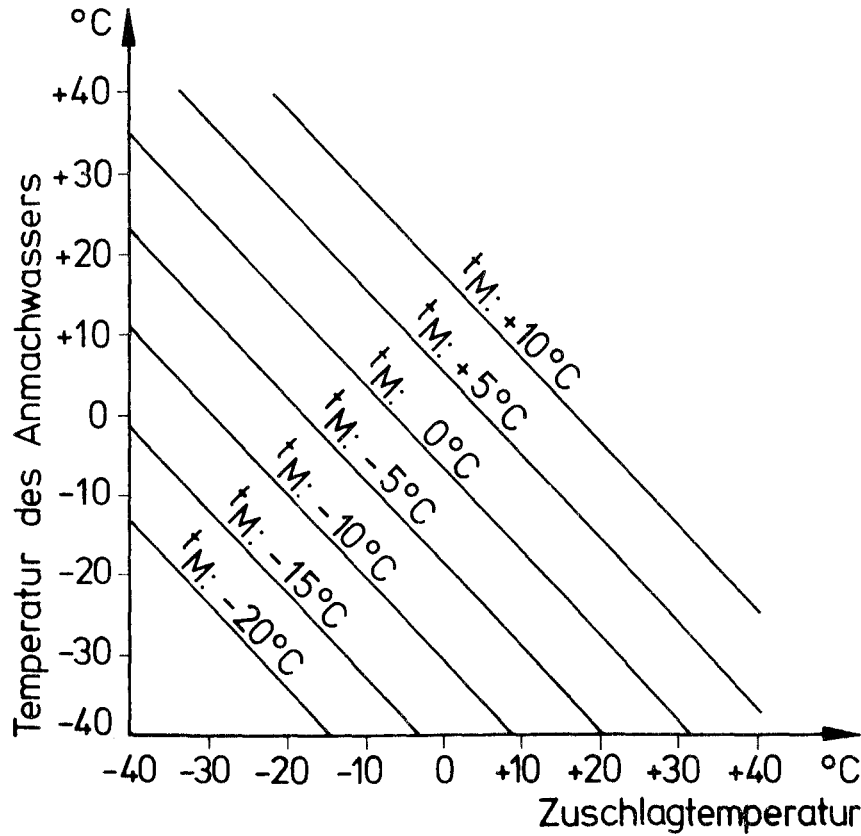
Für die Mischungstemperaturberechnung in Abb. 49 wurde die Zementtemperatur mit $t_Z = +20^\circ\text{C}$ konstant gehalten und die Zuschlagtemperatur t_K und die Temperatur des Anmachwassers t_W variiert. Mit Mischungstemperaturberechnungen ist es möglich, wenn die Temperatur des Anmachwassers und die Zuschlagtemperatur bekannt sind, die sich einstellende Mischungstemperatur direkt abzulesen und unter Berücksichtigung der herrschenden Außentemperatur eine gezielte Dosierung des Frostschutzmittels durchzuführen.

Der Kaufpreis des Frostschutzmittels verursacht jedoch zusätzliche Kosten: Geht man von 150 l Anmachwasser pro m^3 Frischbeton und einem Frostschutzmittelzusatz von 5 Gew.-% aus, so entstehen bei den derzeitigen Kaufpreisen Mehrkosten pro m^3 Frischbeton von ca. DM 12,-- bei Methanol und ca. DM 38,-- bei Glycol. Diese Mehrkosten sind bei Großabnahme der Frostschutzmittel sicherlich deutlich zu senken.

Die bei niedrigen Temperaturen verlangsamte Erhärtungsgeschwindigkeit macht eine Verlängerung der Ausschalfristen notwendig, was bei Kalkulation und Bauablaufplanung mitberücksichtigt werden muß. Die erreichbaren Betonfestigkeiten werden ebenfalls

Abb. 49:

Zementmörtelmischungstemperaturen (Mischungszusammensetzung nach DIN 1164) in Abhängigkeit von der Temperatur des Anmachwassers und der Zuschlagtemperatur bei konstanter Zementtemperatur $t_Z = +20^\circ\text{C}$



niedriger liegen, so daß zur Aufnahme der Druckspannungen die Betonquerschnitte entsprechend größer sein müssen, was die Betonkubatur erhöht. Mit höheren Zementgütern als dem bei den eigenen Versuchen verwendeten und untersuchten Portlandzement PZ 350 F sind mit Sicherheit auch höhere Festigkeiten zu erreichen, so daß in diesem Falle die Betonquerschnitte nicht oder nur geringfügig vergrößert werden müßten. Mehrkosten entstehen hierbei durch den höheren Preis des hochwertigen Zements. Aufgrund der im Kapitel 4.2.10 erzielten Untersuchungsergebnisse über die Zementmörtelstruktur der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ erhärteten Zementmörtelprismen könnte auch eine höhere Betonüberdeckung der Stahlbewehrung notwendig werden. Bei den in diesem Absatz genannten Gesichtspunkten darf jedoch nicht vergessen werden, daß ein bei Temperaturen $t < 0^{\circ}\text{C}$ erhärteter Beton bei Temperaturanstieg über 0°C eine nicht unmerkliche Nacherhärtung erfährt und somit gewisse "Festigkeitsreserven" beinhaltet.

Vergleicht man die beiden untersuchten Frostschutzmittel Methanol und Glycol hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit, so stellt bei den derzeitigen Preisen Methanol mit Sicherheit - bei sonst etwa gleichen Frostschutzmitteleigenschaften wie Glycol - das preiswertere Frostschutzmittel dar, weil es in geringerer Konzentration verwendet werden kann. Zur genauen Klärung dieser Frage sind jedoch noch umfangreiche Betonversuche notwendig (siehe Kapitel 7.2).

6.3 Anwendungsmöglichkeiten

Im Prinzip ist ein Betonierverfahren mit Methanol oder Glycol als Frostschutzmittel für jede Winterortbetonbaustelle möglich und anwendbar, der Einsatz wird jedoch infolge der zu erwartenden geringeren Betonfestigkeiten und der längeren Ausschalfristen eingeschränkt bleiben. Der Einsatz von Methanol oder Glycol

als Frostschutzmittel bietet sich insbesondere für kleinere und mittlere Baustellen an, bei denen eine Installation von Vorwärm- oder Heizvorrichtungen aus Kostengründen von vornherein ausscheidet. Ein mögliches Anwendungsgebiet könnte z.B. auch der Talsperrenbau sein, bei dem der Beton nur auf Druck belastet wird und die Höchstlast erst nach einem längeren Zeitraum erreicht wird, so daß der Beton ausreichend Zeit zur Erhärtung hat. Große Chancen bieten sich dem Betonieren mit Methanol oder Glycol als Frostschutzmittel im winterlichen Fertigteilbau, wo es das Problem des Ausmörtelns der Fertigteilfugen lösen könnte und in Konkurrenz zu teilweise technisch und finanziell aufwendigen Methoden der Elektroheizung steht.

Schließlich ist an Regionen zu denken, in denen das ganz Jahr über mit Frost gerechnet werden muß und die Möglichkeit allein, überhaupt einigermaßen einfach im Freien betonieren zu können, ohne Rücksicht auf Erhärtungszeiten und Materialpreise einen Fortschritt darstellt.

Ein Betonieren mit den Frostschutzmitteln Methanol und Glycol ist bis zu einer Temperatur von $t = -10^{\circ}\text{C}$ denkbar und realistisch. Etwa ab dieser Temperatur wird der Beton trotz Frostschutzmittelzusatz bereits so langsam erhärten und werden die erreichbaren Betonfestigkeiten so niedrig liegen, daß eine Anwendung wirklich nur noch in Sonderfällen denkbar erscheint. Von großem Nutzen könnte ein Betonieren mit den untersuchten organischen Frostschutzmitteln auch bei plötzlichem oder kurzzeitigem Frosteinbruch sein, wo eine Installation von Heiz- oder Vorwärmvorrichtungen entweder zeitlich nicht mehr bewerkstelligt werden kann oder finanziell völlig unwirtschaftlich ist.

Für den Einsatz eines Betonierverfahrens mit den Frostschutzmitteln Methanol und Glycol bieten sich eine Reihe von erfolgversprechenden Anwendungsgebieten an. Die Entscheidung darüber, ob

ein solches Betonierverfahren im Einzelfall anwendbar ist, muß unter Berücksichtigung der Betonanforderungen, der Kalkulation, der Bauablaufplanung und der Bauwerksinnutzungsnahe getroffen werden. Für eine solche Entscheidungsfindung ist es jedoch unumgänglich, daß sich den durchgeführten Zementmörtelversuchen mit Methanol und Glycol als Frostschutzmittel umfangreiche Betonversuche im Labor und unter winterlichen Baustellenbedingungen anschließen, so daß mit diesen Betonversuchen Kriterien und Richtlinien für die Baupraxis in Bezug auf den Einsatz von Methanol und Glycol als Frostschutzmittel erarbeitet werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Eignung alkoholischer Frostschutzmittel für Betonarbeiten bei Temperaturen unter 0°C

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, mittels Zementmörtelversuchen die Zementerhärtung bei Temperaturen unter 0°C nach Zugabe von sogenannten Frostschutzmitteln experimentell zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die 4 organischen Flüssigkeiten Methanol, Äthanol, Glycol und Glyzerin als mögliche Frostschutzmittel zur Auswahl gestellt, ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften näher betrachtet und hinsichtlich ihrer gefrierpunktserniedrigenden Wirkung untersucht. Nach diesen Untersuchungen wählte der Autor die beiden organischen Flüssigkeiten Methanol und Glycol als Frostschutzmittel für die geplanten Zementmörtelversuche aus.

Mit Zementmörtelversuchen (28-Tage-Zementmörtelfestigkeit bei Raumtemperatur, Erstarrungsversuche und Zementmörtelausbreitversuche) wurden diese beiden ausgewählten Frostschutzmittel anschließend auf ihre "Betonverträglichkeit" hin und hinsichtlich ihrer "betontechnologischen Einflüsse" untersucht. Versu-

che mit Zementmörtelprismen nach DIN 1164 bei Raumtemperatur ergaben (siehe Kapitel 4.2.3b), daß die 28-Tage-Festigkeit sowohl für Methanol als auch für Glycol in dem als Frostschutzmittel zu erwartenden Konzentrationsbereich nur bis zu 15 % abfällt. Erstarrungsversuche mit Zementlein führten zu der Aussage, daß ein Methanolzusatz erstarrungsverzögernd und Glycol erstarrungsbeschleunigend wirkt (siehe Kapitel 4.2.4). Die durchgeführten Zementmörtelausbreitversuche ergaben, daß ein Frostschutzmittelzusatz, mit Ausnahme von Methanol bis zu einer Konzentration von 15 - 20 Gew.-% bei Raumtemperatur (siehe Kapitel 4.2.5a), zu einem größeren Zementmörtelausbreitmaß führt. Außerdem wurde festgestellt, daß trotz eines Absinkens der Temperatur der Zementmörtel ordnungsgemäß verarbeitet werden kann.

Für das Studium der Zement erhärtung bei Temperaturen unter 0°C mit Methanol und Glycol als Frostschutzmittel wurden Zementmörtelprismen nach DIN 1164 ausgewählt, bei denen die vorgeschriebene Anmachwassermenge konstant gehalten und das jeweilige Frostschutzmittel in Gew.-%, bezogen auf das Wasser, dem Anmachwasser zugegeben wurde. Als erste Lagerungstemperatur wurde $t = -5^{\circ}\text{C}$ gewählt und für diese Erhärtungstemperatur die erreichbare 28-Tage-Festigkeit in Abhängigkeit von Frostschutzmittelart und -konzentration untersucht. Diese Erhärtungsversuche erbrachten folgende Ergebnisse:

1. Ein Methanol- oder Glycolzusatz führt bei der Erhärtungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ zu einer höheren Zementmörtelfestigkeit im Vergleich zu Prismen ohne Frostschutzmittelzusatz.
2. Die 28-Tage-Festigkeiten nehmen bei der Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ mit steigender Frostschutzmittelkonzentration zu, erreichen bei einer optimalen Frostschutzmittelkonzentration ihr Maximum und nehmen dann mit steigender Frostschutzmittelkonzentration wieder ab.

3. Die optimale Konzentration für ein Frostschutzmittel ist niedriger als die für dieselbe Temperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ mittels Beckmann-Apparatur ermittelte experimentelle Frostschutzmittelkonzentration.
4. Die maximalen relativen 28-Tage-Festigkeiten lagen für die untersuchte Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ zwischen 40 und 70 % und somit durchschnittlich 200 - 300 % über den Festigkeiten von Zementmörtelprismen ohne Frostschutzmittelzusatz.
5. Mit Methanol und Glycol als Frostschutzmittel wurden bei der Temperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ annähernd die gleichen Zementmörtelfestigkeiten erzielt.
6. Die Zugfestigkeit des Zementsteins wird aufgrund der thermodynamisch günstigeren Hydratationsbedingungen gegenüber der Druckfestigkeit begünstigt.
7. Die Werte der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand liegen aufgrund der mittragenden Wirkung der Eislinsen und/oder der abkühlungsbedingten Veränderung der Kompressibilität und der "Gleitebenenbeweglichkeit" der Zementsteinmatrix über denen der im "erwärmten" Zustand.

Zementmörtelprismen mit 3 % Methanol- oder 5 % Glycolzusatz wurden bei einer Lagerungstemperatur $t = -5^{\circ}\text{C}$ hinsichtlich ihrer zeitlichen Festigkeitsentwicklung geprüft. Diese Erhärtungsversuche ergaben den gleichen Verlauf wie er von der Erhärtung bei Raumtemperatur her bekannt ist, woraus geschlossen wurde, daß bei Temperaturen $t < 0^{\circ}\text{C}$ keine anderen Hydratationsprodukte entstehen wie bei der Zementhydratation unter normalen Bedingungen. Diese Erhärtungsversuche zeigten außerdem, daß Zementmörtelprismen, die unter Frostschutzmittelzusatz bei Temperaturen $t < 0^{\circ}\text{C}$

erhärten, aufgrund ihres niedrigeren Hydratationsgrades eine relativ größere Nacherhärtung erfahren.

Warmlagerungsversuche mit bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ unter verschiedenen Frostschutzmittelzusätzen erhärteten Zementmörtelprismen in $+20^{\circ}\text{C}$ warmen Wasser haben ergeben, daß die Festigkeit der Zementmörtelprismen in einer 1. Phase (1 - 3 Stunden) der Warmlagerung infolge Ausfalles der mittragenden Wirkung der Eislin sen und/oder der erwärmungsbedingten Veränderung der Zementsteinmatrix abfällt und ein Minimum erreicht, dann in einer 2. Phase der "Selbstheilung" von Frostschäden leicht ansteigt und schließlich in einer 3. Phase eine deutliche Nacherhärtung erfährt. Nach 28 Tagen Warmlagerung erbrachten übereinstimmend die vorher 28 Tage bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ unter Frostschutzmittelzusatz erhärteten Zementmörtelprismen relative Festigkeiten von 80 - 90 %. Bei diesen Warmlagerungsversuchen erzielte insbesondere die Druckfestigkeit eine hohe Festigkeitssteigerung, so daß nach 28 Tagen Warmlagerung die relative Druckfestigkeit und die relative Biegezugfestigkeit entweder gleich hoch waren oder die relative Druckfestigkeit die relative Biegezugfestigkeit sogar überholt hatte. Es wurde außerdem festgestellt, daß sich die genannten 3 Phasen der Warmlagerung in Abhängigkeit von der Frostschutzmittelkonzentration des Zementmörtelprismas verschieben und Zementmörtelprismen ohne Frostschutzmittelzusatz aufgrund ihres hohen Eislin sengehaltes und der sich daraus ergebenden starken Frostschädigung einen sehr hohen Festigkeitsabfall erleiden und praktisch keine Nacherhärtung erfahren.

Die Mörtelstruktur der bei $t = -5^{\circ}\text{C}$ mit Methanol oder Glycol als Frostschutzmittel erhärteten Zementmörtelprismen wurde direkt anhand von Schliffen (Mikroskopaufnahmen) und indirekt mittels Schwind- und Karbonatisierungsversuchen untersucht. Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben, daß Anzahl und Größe der

Frostrisse in einem Zementmörtelprisma mit dessen Frostschutzmittelkonzentration abnehmen. Weiter zeigte es sich, daß in einem Prisma mit optimaler Frostschutzmittelkonzentration noch Frostschädigungen vorliegen, was darauf schließen läßt, daß mit steigender Frostschutzmittelkonzentration der "verdünnende" Einfluß des Frostschutzmittelzusatzes über die günstige Wirkung der Abnahme der Frostschäden dominiert. Die "Selbstheilung" von Frostschäden im Verlauf einer Warmlagerung konnte ebenfalls mikroskopisch nachgewiesen werden.

Schwindversuche mit bei Temperaturen $t < 0^{\circ}\text{C}$ unter Frostschutzmittelzusatz erhärteten Zementmörtelprismen ergaben ein 50 - 100 % höheres Schwindmaß. Eine direkte Abhängigkeit des Schwindmaßes von Frostschutzmittelart und -konzentration konnte jedoch nicht festgestellt werden. Karbonatisierungsversuche mit den genannten Zementmörtelprismen zeigten, daß sie gegenüber normal erhärteten Zementmörtelprismen eine schnellere Karbonatisierung erfahren.

Erhärtingsversuche mit Zementmörtelprismen bei der Lagerungstemperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ hatten folgende Ergebnisse:

1. Unter Frostschutzmittelzusatz findet bei der Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ noch eine Zementerhärtung statt.
2. Bei der Festigkeitsprüfung im "kalten" Zustand dominiert der Einfluß der mittragenden Wirkung der Eislinsen und der abkühlungsbedingten Veränderung der Zementsteinmatrix.
3. Die Grenztemperatur, bei der die Zementerhärtung trotz Frostschutzmittelzusatz zum Stillstand kommt, deutet sich zu $t = -25^{\circ}\text{C}$ an.

Aufgrund der festgestellten guten Eignung und Wirkung von Methanol und Glycol als Frostschutzmittel wurde auch untersucht, ob es möglich ist, die bei Temperaturen $t < 0^{\circ}\text{C}$ unter Frostschutzmittelzusatz erzielbaren Festigkeiten vorher zu berechnen. Zu diesem Zweck wurden die Reifegradfunktionen nach Saul und nach Nykänen mit den eigenen Versuchsergebnissen nachvollzogen. Hierbei zeigte es sich, daß die Reifegradfunktionen nach Nykänen gut für die Vorherberechnung der bei Temperaturen $t < 0^{\circ}\text{C}$ unter Methanol- oder Glycolzusatz erreichbaren Festigkeiten geeignet ist, aber der in der Reifegradfunktion enthaltene Faktor k nach

- Frostschutzmittelkonzentration,
- Festigkeitsart (β_{Dr} oder β_{Bz}) und
- Art der Festigkeitsprüfung ("kalt" oder "erwärmt")

differenziert werden muß.

Nach den Ergebnissen der Erhärtungsversuche bei der Temperatur $t = -15^{\circ}\text{C}$ wurde eine Korrektur der Reifegradfunktionen nach Nykänen dahingehend notwendig, daß sie für Temperaturen $t > -15^{\circ}\text{C}$ definiert sind.

Für einen Einsatz von Methanol und Glycol als Frostschutzmittel auf Winterbaustellen wurden einige interessante technisch-wirtschaftliche Vorteile aufgezeigt und erläutert, die eine Anwendung auf bestimmten Gebieten erfolgversprechend erscheinen lassen. Vor einem solchen bautechnischen Einsatz sind nach den durchgeführten Zementmörtelversuchen jedoch umfangreiche Betonversuche notwendig.

7.2 Ausblick

Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden mit Zementmörtel durchgeführt, so daß als nächstes die Übertragung der Versuchsbedingungen auf Beton notwendig ist. Mischen, Verarbeiten und Verdichten des Betons bei Temperaturen $t < 0^{\circ}\text{C}$ bedürfen ebenfalls einer eingehenden Untersuchung, damit für die Anwendung von Methanol oder Glycol als Frostschutzmittel auch die verfahrenstechnische Seite gesichert ist. Das sich bei der Erhärtung von Beton bei Temperaturen $t < 0^{\circ}\text{C}$ unter Frostschutzmitteleinsatz einstellende Betongefüge mit seinen Auswirkungen auf

- Korrosionsschutz der Bewehrung,
- Schwinden und
- Kriechen

muß ebenfalls untersucht werden.

Ein weiteres, sehr interessantes Aufgabengebiet stellt die Untersuchung des Wirkungsmechanismus eines Methanol- oder Glycolzusatzes auf

- die Hydratation von Zement (Adsorption auf Klinkermineralien und/oder Hydratationsprodukten, Einbau in Hydratationsprodukten, Wachstum und Morphologie der C-S-H-Fasern und Zementerstarrung) und
- das Fließverhalten von Zementmörtel bzw. Frischbeton (z.B. dispergierende Wirkung auf Klinkermineralien adsorbierter organischer Moleküle)

dar.

Die bereits durchgeführten Untersuchungen und die genannten, noch durchzuführenden Untersuchungen gewinnen dann baupraktisch an großer Bedeutung, wenn durch umfangreiche Versuchsreihen die Reifegradfunktion nach Nykäänen empirisch so weiterentwickelt und ergänzt wird, daß sie

- Frostschutzmittelart und -konzentration,
- Zementart und -güte,
- Festigkeitsart (β_{Dr} oder β_{Bz}) und Art der Festigkeitsprüfung ("kalt" oder "erwärmt") sowie
- den zeitlichen Einfluß einer Erwärmung auf die Festigkeit

allgemein berücksichtigt und somit die Vorausberechnung der bei Temperaturen $t < 0^{\circ}\text{C}$ unter Frostschutzmittelzusatz erreichbaren Betonfestigkeiten ermöglicht. Nur dann ist es bei Anwendung von Methanol oder Glycol als Frostschutzmittel möglich, Bauablauf und Ausschalfristen einer Winterbaustelle exakt zu planen.

Für die genannten, noch durchzuführenden Betonversuche bestehen aufgrund der mit den eigenen Zementmörtelversuchen erzielten Ergebnisse sehr gute Erfolgsaussichten.

Literatur-Verzeichnis

- [1] Röthig, H.: Winterbau ist notwendig, Baumarkt, 19/1978
S. 1073-1076
- [2] Kleinlogel, A.: Winterarbeiten im Beton- und Stahlbeton-
bau, Verlag Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin
1953
- [3] Ott, W.: Winterarbeiten im Hochbau, Bauverlag
GmbH, Wiesbaden-Berlin 1966
- [4] Powers, T.C.: Resistance of concrete to frost at early
ages, RILEM-Symposium Winter Concreting,
Session C, Kopenhagen 1956, S. 5-47
- [5] Nerenst, P.: Computation of freezing resistance of
concrete at early ages, RILEM-Symposium
Winter Concreting, Session C, Kopenhagen
1956, S. 3-33
- [6] Swedish Cement and Hardening of concrete as influenced
Concrete Research by temperature, RILEM-Symposium
Institute: Concreting, Session B II, Kopenhagen
1956, S. 3-15
- [7] Nykänen, A.: Hardening of concrete at different tem-
peratures, especially below the free-
zing point, RILEM-Symposium Winter Con-
creting, Session B II, Kopenhagen 1956,
S. 3-12

- [8] Bernhardt, C.J.: Hardening of concrete at different
 temperatures, RILEM-Symposium Winter
 Concreting, Session B II, Kopenhagen
 1956, S. 3-11

- [9] Rastrup, E.: Hydration of concrete as function of con-
 crete temperature, RILEM-Symposium Winter
 Concreting, Session B II, Kopenhagen 1956,
 S. 35-50

- [10] Nykänen, A., The hardening of concrete under winter
 Pihlajavaara, S.: concreting conditions, Julkaisu 35 Publi-
 cation, Helsinki 1958

- [11] Meyer, A.: Herstellung und Nachbehandlung von Beto-
 nen bei niedrigen Temperaturen, Bau-Markt,
 Sonderdruck 526 aus Nr. 46 vom 18.11.1961

- [12] Zillich, V.C.: Fugenverguß von Fertigteilen bei winter-
 lichen Temperaturen, Betonwerk + Fertig-
 teil-Technik, Heft 11/1975, S. 537-541

- [13] Mtschedlow-Pet- Einfluß niedriger Temperaturen auf den
 rossian, O.P., Hydratationsprozeß von Portlandzement,
 Tschernjawski, W. Silikattechnik, 18 (1967), Heft 3,
 L.: S. 72-76

- [14] Wischers, G., Das Verhalten des Betons bei sehr nied-
 Dahms, J.: rigen Temperaturen, Betontechnische Be-
 richte 1970, S. 57-88

- [15] Powers, T.C.: Prevention of frost damage to green
 concrete, RILEM-Bulletin Nr. 14, März
 1962, S. 120-124

- [16] Zimbelmann, R.: Über das Verhalten von Zementstein und Beton bei niederen Temperaturen, Schriftenreihe des Otto-Graf-Instituts der Universität Stuttgart, 1975, Heft 67 und 68
- [17] Monfore, G.E.,
Lentz, A.E.: Physical properties of concrete at very low temperatures, Journal of the PCA Research and Development Laboratories, 7 (1965), Nr. 2, S. 33-39
- [18] Bernhardt, C.J.: Frostschäden bei frischem Beton, Bauplanung und Bautechnik, Heft 1/1955, S. 13-18
- [19] Litvan, G.G.: Frost action in cement paste, Matériaux Et Constructions, Vol. 6-34/1973, S. 293-298
- [20] Basalla, A.: Über die Widerstandsfähigkeit des jungen Beton gegen Frosteinwirkung, Der Bauingenieur, 39 (1964)/H. 4, S. 153-156
- [21] Meier, U.G.,
Harnik, A.B.: Das Gefrieren von Wasser in Zementstein bei verhinderter Verdunstung, Cement and Concrete Research, Vol. 8/1978, S. 545-552
- [22] Colloque de
Moscou 1975: Bétonnage en hiver, Analyse des rapports généraux, Matériaux Et Constructions, Vol. 9-50/1976, S. 129-139

- [23] Warris, B.: Influence of water-reducing and air-entraining admixtures on the water-requirement, air-content, strength, modulus of elasticity, shrinkage and frost-resistance of concrete, International Symposium on Admixtures for Mortar and Concrete, Brussels, August 30th - September 1st, 1967, Report III/IV/1, pp. 5-16
- [24] Mironov, S.A.,
Belova, L.A.: Change in the waterphase in concrete at sub-zero temperatures, Chemical Abstracts Condensates, Vol. 81/Nr. 4, 1974
- [25] Kuzmin, E.D.,
Zhurbenko, M.: Using the phenomenon of ice formation in concretes with antifreeze additives, Chemical Abstracts Condensates, Vol. 83/Nr. 12, 1975
- [26] Bugrin, S.F.: Characteristics of the hardening of concrete in permafrost, Chemical Abstracts Condensates, Vol. 87/Nr. 2, 1977
- [27] Goto, Y.,
Miura, T.: Mechanical properties of concrete at very low temperatures, Chemical Abstracts Condensates, Vol. 89/Nr. 16, 1978
- [28] Kühl, H.: Zement-Chemie, Band III, VEB-Verlag Technik, Berlin 1961
- [29] RILEM: Richtlinien für das Betonieren im Winter

- [30] Mironov, S.A., Concrete with chloride salts in winter
Krylov, B.A.: conditions, RILEM-Symposium Winter Con-
 creting, Session D, Kopenhagen 1956,
 S. 55-93

- [31] Klieger, P.: Einfluß der Beton- und Lagerungstempera-
 tur auf die Festigkeit, Zement-Kalk-Gips,
 Nr. 5/1959, S. 228-233

- [32] Ovcharov, V.I.: Effective life of corrosion inhibitor-
 containing concretes and mortars prepared
 under winter conditions, Chemical Abstracts
 Condensates, Vol. 78/Nr. 10, 1973

- [33] Nakagawa, K., Winter cement additives, Chemical Abstracts
Watanabe, Y.: Condensates, Vol. 79/Nr. 22, 1973

- [34] Mironov, S.A., Antifreezing additive for reinforced
Lagoda, A.V., concrete, Chemical Abstracts Condensates,
Modylevskij, A.B.: Vol. 80/Nr. 10, 1974

- [35] Kuzmin, E.D., Determination of the consumption of con-
Zhurbenko, M.: crete additives to prevent freezing, Che-
 mical Abstracts Condensates, Vol. 80/Nr. 22,
 1974

- [36] Nikulin, V.T.: Effect of sodium nitrate and sodium nitri-
 te on hardening of cement composition in
 different temperature conditions, Chemical
 Abstracts Condensates, Vol. 81/Nr. 22, 1974

- [37] Kuzmin, E.D., Complex additive for concrete mixtures,
Zhurbenko, M.: Chemical Abstracts Condensates, Vol. 84/
 Nr. 22, 1976

- [38] Rozenberg, T.I., Properties of concrete with antifrost
Mamedov, A.A.: additives during early freezing, Chemical
Abstracts Condensates, Vol. 85/Nr. 14, 1976
- [39] Kuzmin, E.D., Strength of concrete with anticold addi-
Shikhmenko, I.: tives during fluctuation of sign-changing
temperatures, Chemical Abstracts Conden-
sates, Vol. 86/Nr. 16, 1977
- [40] Stude, D.L.: Cement composition, Chemical Abstracts
Condensates, Vol. 87/Nr. 16, 1977
- [41] Grapp, A.A., Structure and cold resistance of concretes
Grapp, V.B., with cold-resistance additives, Chemical
Kaplan, A.S.: Abstracts Condensates, Vol. 89/Nr. 14, 1978
- [42] Ludwig, U., Krog- Beitrag zur Beurteilung des Zementsteinge-
beumker, G.: füges in Abhängigkeit von der Mahlfein-
heit, dem Wasserzementwert und der Hydratationstemperatur, Forschungsbericht des
Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2330,
Westdeutscher Verlag, Opladen 1973
- [43] Lehmann, H., Festigkeitsentwicklung und Hydratation von
Roesky, W.: Portland- und Hüttenzementen bei 20°C, 5°C
und 1°C, Tonindustrie-Zeitung, 89 (1965),
Nr. 15/16, S. 337-350
- [44] Brand, W.: Über die Zeit-Temperatur-Abhängigkeit der
Erhärtung verschiedener Zementarten, Ze-
ment-Kalk-Gips, Nr. 9/1956, S. 328-332

- [45] Hummel, A.,
Wesche, K.: Von der Erhärtung verschiedener Binde-
mittel bei niedrigen Wärmegraden, Zement-
Kalk-Gips, Nr. 8/1955, S. 322-325
- [46] Walz, K.,
Bonzel, J.: Festigkeitsentwicklung verschiedener Ze-
mente bei niedriger Temperatur, For-
schungsbericht des Landes Nordrhein-
Westfalen Nr. 1005, Westdeutscher Verlag,
Köln und Opladen 1961
- [47] Meyer, E.V.: The influence of alcohol on concrete in
cold weather, RILEM-Symposium Winter
Concreting, Session B I, Kopenhagen 1956,
S. 11-14
- [48] Bouvy, J.J.: Proceedings of the RILEM-Symposium Winter
Concreting, Session E, Kopenhagen 1956,
S. 10-12
- [49] Bruthans, Z.: Cement mixtures for low-temperature con-
creting, Chemical Abstracts Condensates
Vol. 87
- [50] Bruthans, Z.: Cement mixtures useful at low temperatures,
Chemical Abstracts Condensates Vol. 87
- [51] Keil, F.: Zement, Springer Verlag Berlin-Heidel-
berg - New York 1971
- [52] Kirejenko, J.A.: Neues über die Betontechnologie, Zement
1933, S. 556-572

- [53] Valenta, O.: Déségrégation du béton par le gel et le propriétés mécaniques du béton gelé, RILEM-Symposium, Prag 1961, Band II, S. 333-342
- [54] Waubke, N.V.: Über einen physikalischen Gesichtspunkt der Festigkeitsverluste von Portlandzementen bei Temperaturen bis 1000°C, Schriftenreihe des Sonderforschungsbereich 148 der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Heft 2, S. 128-133, TU Braunschweig, November 1973
- [55] Waubke, N.V.: Transportphänomene in Betonporen, Dissertation TH Braunschweig 1966
- [56] Young, J.F.: A review of the mechanism of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures, Cement and Concrete Research, Vol. 2, pp. 415-433, 1972
- [57] Hallauer, O.: Einfluß der Betontemperatur auf das Erstarrungsverhalten eines Betons mit Verzögerer, Beton, Heft 5/1972, S. 199-203
- [58] Milestone, N.B.: The effect of glucose and some glucose oxidation products on the hydration of tricalcium aluminate, Cement and Concrete Research, Vol. 7/1977, S. 45-52
- [59] Singh, N.B.: Influence of calcium gluconate with calcium chloride or glucose on the hydration of cements, Cement and Concrete Research, Vol. 5/1975, S. 545-550

- [60] Singh, N.B.: Effect of gluconates on the hydration of cement, Cement and Concrete Research, Vol. 6/1976, S. 445-460
- [61] Ramachandran, V.S.: Einfluß von zuckerfreien Ligninsulfonaten auf die Zement-Hydratation, Zement-Kalk-Gips, Nr. 4/1978, S. 206-210
- [62] Ramachandran, V.S.: Elucidation of the role of chemical admixtures in hydration cements by DTA technique, Thermochemica Acta, 4 (1972), S. 343-367
- [63] Hanna, K.M., Taha, A.: Rheologische Eigenschaften von Zementpasten niedriger Porosität, Zement-Kalk-Gips, Nr. 4/1977, S. 293-295
- [64] Ramachandran, V.S.: Action of triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate, Cement and Concrete Research, Vol. 3/1973, S. 41-54
- [65] Young, J.F., Berger, R.L., Lawrence, F.V.: Studies on the hydration of tricalcium silicate pastes III. Influence of admixtures on hydration and strength development, Cement and Concrete Research, Vol. 3/1973, S. 689-700
- [66] Rauen, A.: Zum Wirkungsmechanismus von Betonverflüssigern auf der Basis von wasserlöslichen Melaminharzen, Cement and Concrete Research Vol. 6/1976, S. 57-62

- [67] Robert, W., Some insights on the mechanism of saccha-
W.R. Grace u. Co.: ride set-retardation of portland cement,
Cement and Concrete Research, Vol. 1/1971,
S. 301-316
- [68] Ramachandran, Effect of calcium lignosulfonate on tri-
V.S., Feldman, calcium aluminate and its hydration pro-
R.F.: ducts, Matériaux Et Constructions,
Vol. 5-26/1972, S. 67-76
- [69] Young, J.F.: Effect of organic compounds on the inter-
 conversations of calcium aluminate hydra-
 tes, Journal of The American Ceramic
 Society, 53/1970, S.65-69
- [70] Blank, B., Ros- Adsorption of admixtures on portland ce-
sington, D.R., ment, Journal of The American Ceramic
Weinland, L.A.: Society, 46/1963, S. 395-399
- [71] Ciach, T.D., Morphology and microstructure of hydrating
Swenson, E.G.: portland cement and its constituents,
 I. Changes in hydration of tricalcium
 aluminate alone and in the presence of
 triethanolamine or calcium lignosulphonate,
Cement and Concrete Research, Vol. 1/1971,
S. 143-158
- [72] Cotton, F.A., Anorganische Chemie, Verlag Chemie GmbH,
Wilkinson, G.: Weinheim 1974, S. 689-690
- [73] Bröcker, F.W., Zum Einfluß von Polyäthylenglycol auf ei-
Simatupang, M.H.: nige physikalische Eigenschaften des Port-
 landzementsteins, Zement-Kalk-Gips,
 Nr.2/1976, S. 65-70

- [74] Goshokubo, K., High-strength cement product, Chemical
Murayama, M., Abstracts Condensates, Vol..82/Nr. 2,
Moriya, Y., 1975
Isame, S.:
- [75] Brdička, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1976
- [76] D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker,
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-
New York 1967
- [77] Saul, A.G.A.: Principles underlaying the steam curing
of concrete at atmospheric pressure, Ce-
ment and Concrete Association, Research
and Development Division, Magazine of
Concrete Research, London, März 1951,
Nr. 6, S. 127-135

Nicht im einzelnen zitierte Literatur:

- [78] Richartz, W.: Über die Gefüge- und Festigkeitsentwick-
lung des Zementsteins, Beton, Nr. 5/1969,
S. 245-248
- [79] Powers, T.C.: Einige physikalische Gesichtspunkte zur Hy-
dratation von Portlandzement, Zement- Kalk-
Gips, Nr. 3/1961, S. 81-87
- [80] zur Strassen, H.: Die chemischen Reaktionen bei der Zement-
erhärtung, Zement-Kalk-Gips, Nr. 4/1958,
S. 137-143

- [81] VI. Internationaler Kongreß über Zementchemie, Zement-Kalk-Gips, Nr. 5/1975, S. 189-213
- [82] Cornelissen, J., Die Viskositäts-Temperatur-Beziehung von Waterman, J.A.: Flüssigkeiten, Materialprüfung, 17 (1975), Nr. 9, S. 324-328
- [83] Bergström, S.G.: Curing temperature, ages and strength of concrete, betong, Nr. 1/1953, Stockholm, S. 2-10
- [84] Klengel, K.J.: Frost und Baugrund, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1968
- [85] Verfahren zur Prüfung des Frost- und Tausalz widerstandes von Beton für Brückenkappen und ähnliche Bauteile, Fassung Juli 1975, Betonwerk + Fertigteil-Technik, Heft 1/1976, S.27-28
- [86] Locher, F.W., Erstarren von Zement, Teil I: Reaktion Richartz, W., und Gefügeentwicklung, Zement-Kalk-Gips, Sprung, S.: Nr. 10/1976, S. 435-442
- [87] Kettle, R.J., The development of frost heave testing Williams, R.I.T.: equipment, Matériaux Et Constructions, Vol. 6-34/1973, S. 299-306
- [88] Committee 11 A: Concrete Admixtures, Final Report, Matériaux Et Constructions, Vol. 8-48/1975 S. 451-472
- [89] Kettle, R.J., Frost heave testing, Matériaux Et Con- Williams, R.I.T.: structions, Vol. 9-50/1976, S. 99-107

- [90] Technical Com- An introduction to RILEM methods of te-
mittees: sting resistance of concrete to free-
 zing and thawing and the international
 cooperative tests on the critical degree
 of saturation method,
 Methods of carrying out and reporting
 freeze/thaw tests on concrete without
 de-icing chemicals,
 Methods of carrying out and reporting
 freeze/thaw tests on concrete with de-
 icing chemicals,
 RILEM tentative method. The critical degree
 of saturation. Method of assessing
 the freeze-thaw resistance on concrete,
 The international cooperative test of the
 critical degree of saturation. Method of
 assessing the freeze-thaw resistance of
 concrete,
 Matériaux Et Constructions, Vol. 10-58/
 1977, S. 205-253
- [91] Litvan, G.G.: Phase transitions of adsorbates: VI, Effect
 of de-icing agents on the freezing of ce-
 ment paste, Journal of The American Cera-
 mic Society, 54/Nr. 1-2, S. 26-30
- [92] Becker, H., von Über die Lösungsgeschwindigkeit von Kalk-
Zander, H.: hydraten, Zement-Kalk-Gips, Nr. 6/1977,
 S. 287-292
- [93] Feldmann, R.F., The influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ upon the hy-
Ramachandran, dration of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Magazine of Con-
V.S.: crete Research, Vol. 18, Nr. 57/1966,
 S. 185-195

- [94] Feldmann, R.F., Influence of CaCO_3 on the hydration of Ramachandran, V.S., $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Journal of The American Ceramic Society, 48/Nr. 1, S. 25-30
- [95] Süßmuth, K.: Schnellbestimmung von Freiem Kalk in Klinker zur Ofenüberwachung, Zement-Kalk-Gips, Nr. 2/1970, S. 91-92
- [96] Wittmann, F.H.: Interaction of hardened cement paste and water, Journal of The American Ceramic Society, 56/Nr. 8, S. 409-415
- [97] Stojadinovic, St.: Glycerol as a hardening inhibitor in a mixture of gypsum and portland cement, Chemical Abstracts Condensates Vol. 86
- [98] Karsten, R.: Der heutige Stand der Anwendung von Zusatzmitteln zu Beton und Mörtel, Baugewerbe 51(1971) Nr. 17, S. 1326-1330
- [99] Ohnemüller, W.: Verwendung und Verhalten von Zusätzen zu Putz- und Mauermörteln, Baugewerbe 51 (1971) Nr. 9, S. 787-790
- [100] Henning, O., Goretzki, L., Ganzer, H.: Die Wirkung grenzflächenaktiver Zusatzmittel in der Anfangsphase der Hydratation von Portlandzementen, Baustoffindustrie (Ausg. B) 19(1976) Nr. 3, S. 6-8
- [101] Riedel, W., Liebezeit, J., Dathe, C.: Betonzusatzmittel und ihr Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit von Zementmörtel, Baustoffindustrie (Ausg. B) 19(1976) Nr. 3, S. 11-15

- [102] Moskvin, V.M., Cements containing additives of water
 Batrakov, V.G., insoluble organosilicon powders, Che-
 Khozhaev, R.Kh.: mical Abstracts Condensates, Vol. 77/Nr. 4,
 1972
- [103] Mironov, S.A., Complex additive for a concrete mixture,
 Bugrim, S.F., Chemical Abstracts Condensates, Vol. 86/
 Stanislova, E.S.: Nr. 16, 1978

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden in den Jahren 1975 - 1978 am Lehrstuhl für Baustoffkunde und Bauphysik der Hochschule der Bundeswehr München durchgeführt.

Herrn Prof Dr.-Ing. N.V. Waubke als Inhaber dieses Lehrstuhls danke ich für die Möglichkeit zu dieser Arbeit sowie für eine Reihe wertvoller Anregungen und kritischer Diskussionsbeiträge.

Mein Dank gilt auch den zahlreichen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Baustoffkunde und Bauphysik der Hochschule der Bundeswehr München, die mir bei der Durchführung der Versuche und bei der Anfertigung des Manuskripts geholfen haben.

Lebenslauf

Am 20. Juli 1950 wurde ich als Sohn des Schneidermeisters Franz Rustler und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Fischer, in Stadtsteinach geboren.

Im Herbst 1956 wurde ich eingeschult und besuchte dann bis zum Sommer 1960 die Volksschule in Stadtsteinach.

Nach bestandener Aufnahmeprüfung trat ich im Herbst 1960 in das Markgraf-Georg-Friedrich-Gymnasium in Kulmbach über, wo ich im Sommer 1969 auch meine Reifeprüfung ablegte.

Vom WS 1969/70 an war ich an der Technischen Universität München als Student der Fachrichtung Bauingenieurwesen immatrikuliert. Im SS 1971 legte ich an dieser Technischen Universität die Diplomvorprüfung, im SS 1974 die Diplom-Bauingenieur-Hauptprüfung ab. Im WS 1974/75 war ich an der Technischen Universität München im Arbeitswirtschaftswissenschaftlichen Aufbaustudium (AWA) immatrikuliert.

Vom 20. 5. bis 15. 9. 1975 arbeitete ich als Wissenschaftliche Hilfskraft bei Herrn Prof. Dr.-Ing. N.V. Waubke am Lehrstuhl für Baustoffkunde und Bauphysik der Hochschule der Bundeswehr München. Seit dem 16. 9. 1975 bin ich am gleichen Lehrstuhl Wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr.-Ing. N.V. Waubke.

Am 10. 2. 1977 habe ich mit Ursula, geb. Hild, die Ehe geschlossen, aus der bisher ein Kind hervorging.

München, 15.5.1979

